反応性積層化技術を適用した酸化物超伝導体の薄膜化に関する研究

総合研究
第１研究グループ
中村恵吉，羽多野毅，矢田雅規，葉　金花[*1]，石井　明，有沢俊一，戸叶一正
表面界面制御研究部
池田省三，清沢照夫，貝瀬正次，小川恵一[*2]
共同研究研究員
佐藤淳一[*3]，青田克巳[*4]，服部久雄[*5]，早川博敏[*6]，成田秀夫[*6]
客員研究官
坂東尚周[*7]
昭和63年度　平成７年度

要　約

酸化物高温超伝導体は３種以上の陽イオンと酸素からなる多元素系であり，ペロブスカイト構造を基本とする層状化合物である。一方 Bi(Tl，Hg 系）系の超伝導体にみられるように，これらの $Bi_2Sr_2CuO_2$ 相(2201)と $CaCuO_2$(0011)無限層の組み合わせによる CuO_2 層数の異なった相が存在し，通常の熱平衡的成長条件下では単相化出来ない事が多い。気相から成長する薄膜は，熱平衡状態で成長するバルク結晶や，液相エピタキソー薄膜と異なって成長過程で種々の欠陥を内包する事は避けられない。一方平衡状態では得られない相（人工物質も含めて）も得られる可能性も持っている。いっぽう $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ にみられるように高温超伝導体の臨界温度はホールを供給する酸素欠損量に大きく依存する。したがって酸素欠損の制御とその評価は不可欠である。これらの問題を材料科学的な立場から解決発展させ，よい超伝導特性を示す膜を得るための薄膜材料開発の基礎的問題について以下に示すような成果について述べる。

(1)　Bi 系高温相(2223)の成長機構の解明，気相移送法による Bi 系2223相薄膜合成手法の開発，2223相薄膜の酸素制御と臨界温度，２元蒸着法による合成と高分解能 TEM による観察。

Bi 系高温相の成長機構の解明を，示差熱分析，X 線解析等により詳細に解明し2223相が液相と共存した半溶融状態で成長し，半溶融状態の温度領域が Pb 添加，酸素分圧の最適化によって増大し，2223相の成長が促進される事を明らかにした。また Bi を欠損させた2223組成の非晶質膜と Pb を含んだ2223相に近い組成の焼結体（必ずしも単相の必要ではない）とを850-855℃(Pb を含んだ2223相の液相との共存温度近傍)で閉じた系の中で2223相を成長させる手法を開発した。この成長速度は膜厚に依存し薄いほど速く，100nm 厚膜で30分でほぼ95%の高温相(Tc は107K)が成長した。この手法はその後 Tl 系，Hg 系にも広く適用されている。また２元スパッターによる Bi 系2201から2245までの薄膜合成に成功した。この薄膜について高分解能 TEM による観察を行い2223相と MgO 界面のエピタキシーについて明らかにした。

(2)　原子層制御による Bi 系薄膜人工構造制御合成(CuO_2 層数制御，超格子合成)，X 線構造解析，RBS-PIXE による評価，超格子のホール濃度と Tc の関係，電荷移動近接効果等による考察。

この研究においては BiO，$Sr_5Cu_2O_3$，$CaCuO_2$ ターゲットにより交互蒸着により $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 構造の膜およびその超格子の合成を目的とした。X 線構造解析的にほほ n＝1から７までの単相膜が得られた。構造解析の過程において膜成長に不可欠に導入される intergrowth の正確な評価手法を確立し CuO_2 層数の異なった層の intergrowth の割合を１％の精度で解析した。また CuO_2 層数の異なった相の組み合わせによる2212/2234，2201/2245超格子等の合成を行い X 線回析（サテライト，ラウエ振度等）によって膜構造を正確に評価した。また超格子および intergrowth 膜についてホール濃度および SQUID の測定を行い，近接効果，電荷移動効果等と Tc との相関について考察を行った。交互積層膜についても HRTEM の観察を行い MgO 上では膜は BiO 層から成長し格子定数の不整合を転位の発生で緩和し得る事を見出した。

(3)　MBE，スパッター，レーザーアブレーションによる $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜の成長，RHEED-TRAX による

---

*1 現在：物性解析研究部，*2 現在：横浜市立大学，*3 日立電線，
*4 シチズン時計，*5 住友電工，*6 安川電磯，*7 京都大学

その場観察，酸素欠損とその制御，成長過程で導入された陽イオンの無秩序配置および構造解析による評価

YBCO 薄膜の特性は蒸着手法に大きく依存する。MBE では熱励起粒子のみが基板に到達し損傷の無い大面積の膜が得られるが活性酸素，蒸着速度制御に難点が存在し，スパッタでは高エネルギーイオン損傷の問題が存在する。我々が MgO 上に蒸着した as-grown 膜の最高の Tc（ゼロ抵抗）はスパッタで82.4K，MBE で89.6，K に対しパルスレーザー法で91.5K でありほぼ良質のバルク結晶に匹敵する。Tc の低下の原因として酸素欠損，イオン損傷，Y と Ba の置換等が言われているが何等の証明も行っていない。本研究においては正確，再現性の良い酸素ポテンシャル制御によって薄膜の欠損量を確定し，欠損量と X 線回折強度，構造変化との関係を明らかにした。これにより他の要因（陽イオン置換等による回折強度変化）と明確に区別出来る事を示した。これにより as-grown 膜の X 線回折強度から正確な酸素欠損量と構造欠損（陽イオンの置換度）を見積もる事が可能になった。また金属系超伝導体では最高の Tc を持つ 4 元系金属間化合物超伝体 Re-T-B-C（Re＝希土類元素，T＝Ni，Pd，Pt）の薄膜化についても検討した。

1　Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系における2223相の成長。

1．1　はじめに

多相の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の発見[1]，これに続く TI 系の発見により[2]，これらの相は，これら層状結晶の層間の CuO_2 層数の差によって区別される事が明らかになった。この系の基本的な組成は

$$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} \qquad (1)$$

で表され，今後22(n-1)n 相と略称する。通常の固相反応法では n＝1－3までの相が求められており Tc は CuO_2 層数 n が 1 から 3 へと増大すると共に10，80，107K と上昇する。したがって n＝3 相の割合を増加しようとする努力が Bi 系発見直後から続けられたが，この相は大気中では875±3℃という非常に狭い温度範囲でのみしか成長しないため，この相の体積分率は最大20%が限度であると言われていた。これに対して幾つかの方法，長時間アニール，低酸素分圧下でのアニール[3]，および Pb 添加等[4]が提案されているが Pb 添加が最も有効であるとされている。しかしなぜ Pb 添加が2223相の成長を促進するかについては何等明らかにされていなかった。この成長機構について本研究では，焼結温度と酸素分圧等との関連，特に走査熱分析の吸熱ピークとの関連で明らかにした[5,6]ので紹介する。一方，Pb 添加法を薄膜に適用し2223相の成長を促進しようとした場合，Pb の蒸気圧が高い事から生ずる Pb の損失（蒸発），長時間アニール，Ca_2PbO_4 等の不純物の析出等の問題が生ずる。しかし Pb が蒸発しやすいという事は，逆反応で Pb をドープする事が出来る可能性を示唆している[7,8]。

この章の 3 節，1．3 では制御した Pb 蒸気圧下での2223相成長について述べる。また1．4 ではこの手法で得たほぼ単相の2223相について酸素ポテンシャル制御による超伝導特性の変化（Tc，ホール濃度）について述べる[9]。この章の 5 節，1．5 においては 3 枚以上の CuO_2 面を単位格子中に含む（すなわち n>3）膜の，その場エピタキシー成長の可能性について述べ，初期的な 2 元スパッター装置による c 軸長制御について示す[10]。また1．6 では高分解能透過電子顕微鏡による薄膜断面観察，特に基板/膜界面の原子配列，エピタキシーについて明らかにする。

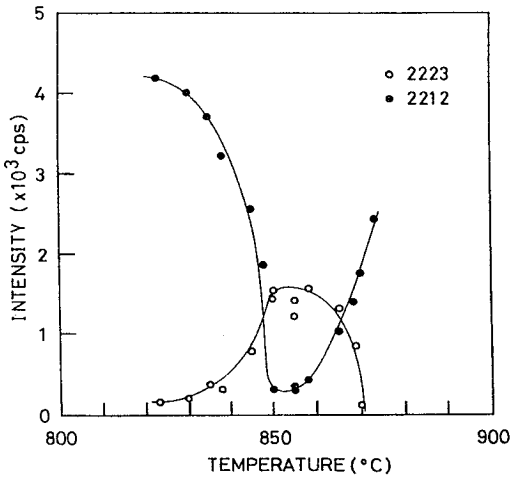


図１　2212および2223相の(115)回折線強度のアニール温度依存性。アニール時間は60時間。

1．2　Pb 添加2223相成長におけるアニール温度と酸素分圧の影響。

DTA 測定に使用した試料は Bi：Pb：Sr：Ca：Cu＝.96：.24：1：1：1.6の組成比を持つ酸化物，及び炭酸塩の混合物を 2 回800℃，12時間仮焼してペレット状プレスしたものを用いた。この仮焼試料についての焼結は823から875℃，PO_2 は 1 から，007気圧中で行った。図１は2212および2223相の(115)ピークの強度比と焼結温度との関係を示した。この関係から2223相が成長する温度は835から869℃と広い範囲にわたっている事がわかる。特に850から855℃温度範囲では X 線強度比からみて2223相の比率は90%におよびこの温度で最も2223相が成長する事がわかる。また図１から2223相が成長する温度は Pb 無添加の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の場合の872-877℃に比較して，20℃近く低く，かつ広い成長温度範囲をもっている。図２は主として2212相より形成される仮焼ペレット(a)，および Pb を含んだ仮焼ペレットを850℃でアニールし，主として

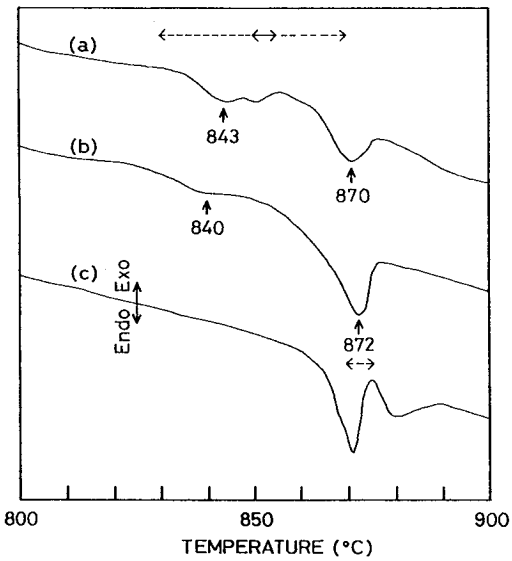


図2　0.6℃/min の昇温度速度で測定した DTA 曲線。(a)主として2212相よりなる仮焼粉(b)850℃×60h の熱処理した焼結体(主とて2223相よりなる)(c)Pb 無添加仮暁粉。

2223相からなる試料の DTA 曲線である。これらの DTA には，二つの吸熱ピークが観測されるが，図1と比較した場合この吸熱ピークは2223相が成長する領域の両端の境界と一致していることが理解出来る。さらに図2の(c)は Pb を含まない試料の DTA 曲線であるが875℃を中心に，872および878℃付近に二つの吸熱ピークが認められる。これはまさに Pb 無添加の2223相の成長温度範囲875±3℃と一致しており，Pb 無添加の場合の2223相成長の困難さを示している。図3は図2の(a)の試料と同じ仮焼粉（ペレット）の DTA 曲線の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧が0.27気圧以上の曲線では三つの吸熱ピークが認められ，それぞれ低温からピークⅠ，ⅡおよびⅢと命名する。ピークⅠは酸素分圧が0.21気圧以下では観測出来なくなる。おのおの吸熱ピークに対応する変化について，840から885℃までの11点について急冷法によって，存在する化学種を同定し決定した。急冷した試料は2201，2212，CuO，Ca_2PbO_4 等の化学種に対応する X 線回折を示した。これら化学種に対応する X 線回折強度および密度の温度依存性からピークⅠは CuO の融解，ピークⅡは仮焼粉の部分溶融，ピークⅢは化合物の分解（溶融）に対応している事が解明出来た。既に述べたように2223相はピークⅡとⅢで囲まれた半溶融領域で成長する。

その液相と共存している半溶融領域では液相から CuO (=0001)，CaO(=0010)等の成分を取り込み

$$2212 + 0010 + 0001 \rightarrow 2223 \qquad (2)$$

の反応で2223相を形成すると思われる。

図4に DTA 曲線において吸熱ピークⅠ，Ⅱが存在する

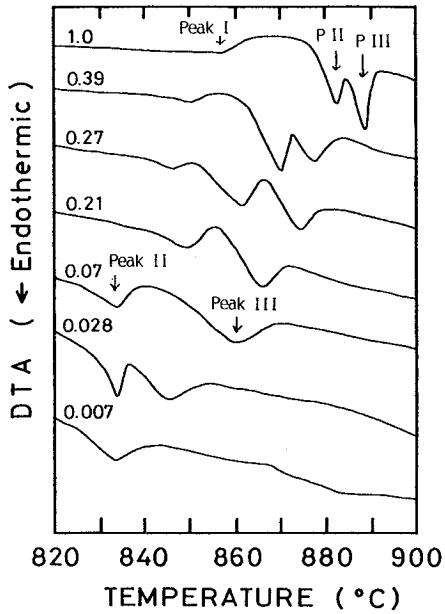


図3　DTA 曲線の酸素分圧依存性。酸素分圧(1-0.007気圧)。昇温速度は0.6°/min.

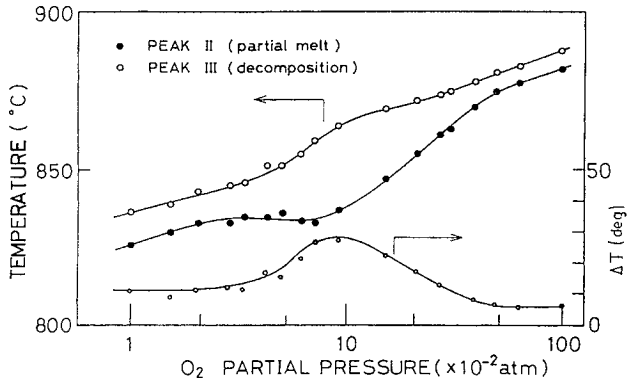


図4　仮焼粉の半溶融温度および分解温度に対応する Peak Ⅱと Peak Ⅲ の酸素分圧依存性。

温度を酸素分圧に対してプロットしたものを示す。酸素分圧の低下と共にピーク温度は低下するが，二つのピークに囲まれた2223相の成長する領域の幅は一定ではなく0.07気圧近傍で最大を示す。したがって2223相はこの酸素分圧，0.07気圧，845℃近傍で最もよく成長する事がわかる。

1.3　Pb ポテンシャル制御法による2223相薄膜の成長

表面積と体積の比率が大きい薄膜の場合蒸気圧の高い Pb の損失が起こり，2223相の成長は通常の post-anneal の手法では，ほとんど不可能である。例えば Pb 添加した仮焼粉の場合850℃で230h焼結した場合の Pb の損失は33%であるのに対し，Pb 添加非晶スパッター膜(Bi に対し Pb が20%の2223組成では850℃で10分間焼結しただけで，Pb が50%失われる。この事実は逆に気相から Pb 無添加の

Bi-Sr-CaCu-O 膜に Pb がドープする可能性がある事を示している。

すなわち，体積的に数桁以上大きしい Pb を含んだバルク結晶と Pb 無添加の薄膜とを閉じた系の中で平衡させた場合，Pb のバルクから薄膜への移動によってもバルクの Pb 濃度にはほとんど影響しないだろうと考えられる。このような発想に基づいて本研究においては，非晶質の Bi-Sr-Ca-Cu-O から2223相の成長を試みた。

図5は Pb ドープによる2223相薄膜を成長させるためのフローチャートを示す。まずスパッターによって無加熱 MgO 基板上に非晶質膜を蒸着する。この膜の組成は Pb を含まず16：19：22：43(Bi：Sr：Ca：Cu)である。一方 Pb 源として0.96(0.24)：1：1：1.6(Bi(Pb)：Sr：Ca：Cu)の組成を持つ焼結体ペレットを用いた。このペレットは0.1g の大きさに粉砕し，上述の非晶質膜と共に金のカプセル(ϕ20×50mm)に封入し，熱処理を行う。熱処理温度は，820から870℃までの温度，熱処理時間も0.5から40h までの温度で最適温度，時間を決定した。**図6**は850℃でアニールした場合の1.8um 厚の膜中の Pb 濃度の増加と Pb 源のペレットの Pb 濃度の減少をアニール時間に対してプロットしたものである。Pb 濃度は30分で既に平衡値の50%以上に達し200-1000分でほぼ一定値に達する。このことから膜厚にも依存するが，Pb をドープするには30分から数時間程度で十分である事が推定出来る。初期的な最適化条件を決定する探索の結果次の事が明らかになった。

(1) Pb free の雰囲気中で870℃×1h のアニールを行って2212相を形成させた膜は，Pb 雰囲気中でアニールしても2223相が成長しなかった。

(2) 2223相が成長する温度範囲は830から870℃でほぼ固相反応の場合と同じであり，同じ成長機構によって成長するものと思われる。

(3) 成長最適温度は850-855℃であり，アニール時間は膜厚，加熱，冷却速度等に依存するが3時間で十分であり，これは固相反応に比較して大幅に短い

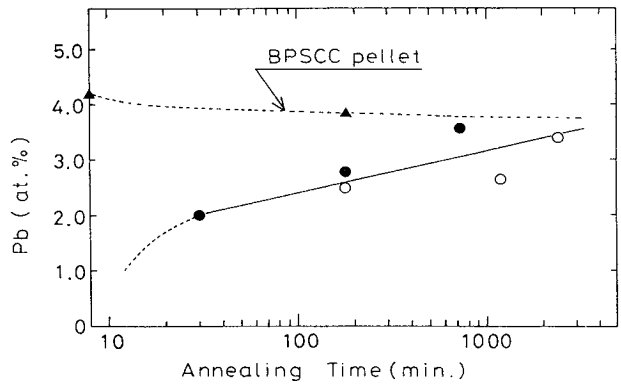


図6 図5に示す Pb ドープ過程における薄膜中の Pb 濃度の増加。温度は850℃，○：遅い昇温速度，●：速い昇温速度

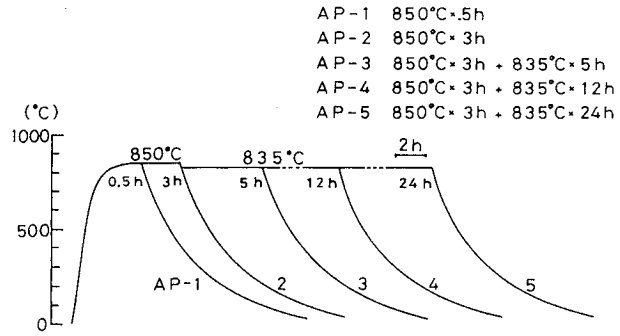


図7 AP-1から AP-5までの5通りの Pb ドープ熱処理のフローチャート

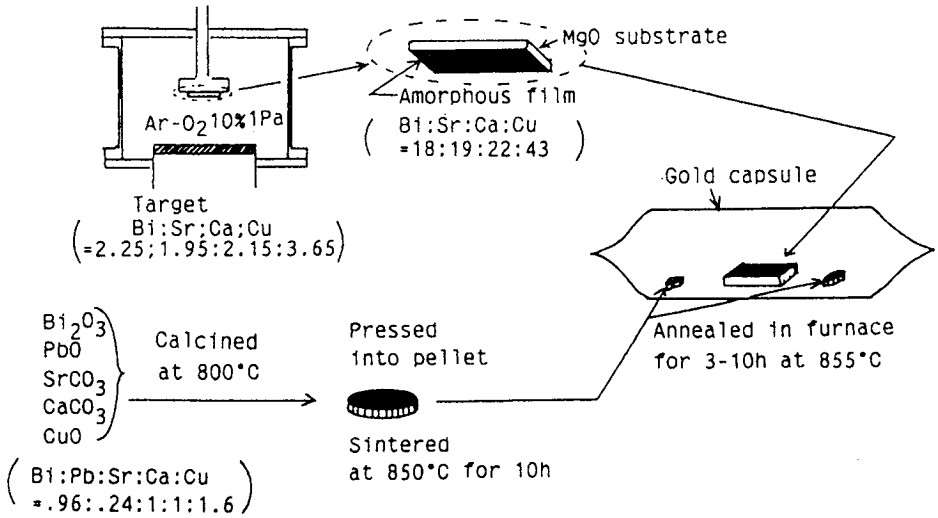


図5 薄膜に Pb をドープして2223相を成長させるフローチャート

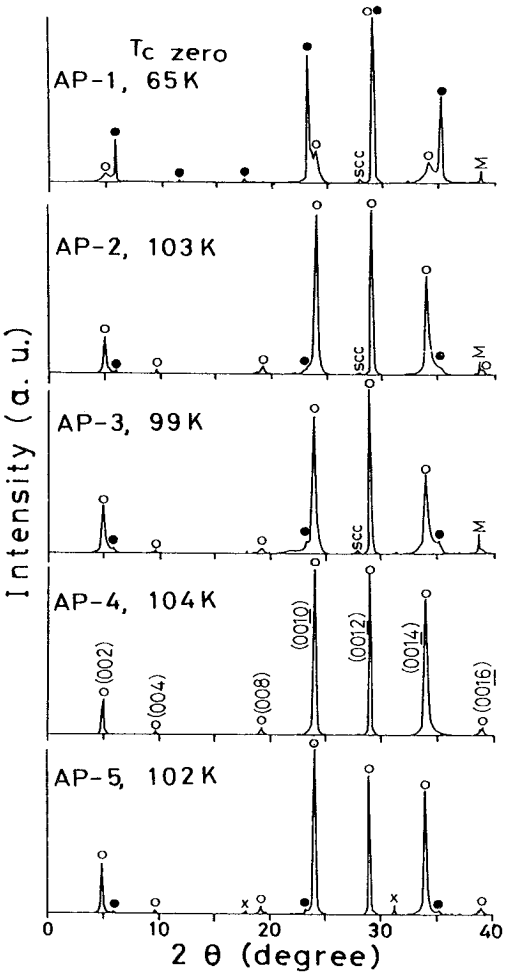


図8　AP-1～AP5までの5通りの熱処理を施した0.45μm厚の薄膜のX線回折パターン

(4)　2223相の成長は膜厚に強く依存する。

(5)　この手法で成長した2223相薄膜のTcは107Kに達する。

2223相の割合をさらに増加させ，不純物の析出を抑制すると共に，膜厚の効果を解明するため，さらに次に示すような実験を行った。図7は新たな熱処理手法であり，850℃に続く835℃のアニールは不純物の析出を抑制し2223相の分率をさらに上昇させるためのものである。API-AP5はアニールプロセスの略称であり，それぞれAPI：850℃×30min，AP2：850℃×3h，AP3：850℃×3h＋835℃×5h. AP4：850℃×3h/835℃×12h. AP：850℃×3h＋835℃×24hである。非晶質膜の厚さは0.1，2.0，45，0.95umの厚さの試料を使った。図8は0.45umの膜厚の膜で，API-AP5のPbドープ熱処理を施した後のX線パターンを示してある。AP-2，AP-3の熱処理ではまだ残存している2212相，$(Sr,Ca)_3Cu_5O_8$等の不純物がAP-4の熱処理でほぼ消滅し2223単相に近い膜が得られている事がわかる。これに対し膜厚が0.1μmと薄い場合は，AP-1が最大の2223相の分率を示し，アニール時間が増加すると不純物析出も増加しAP-4では2212の他，Ca_2PbO_4，Ca_2CuO_3，Bi_2SrO_3等の不純物も増加した。

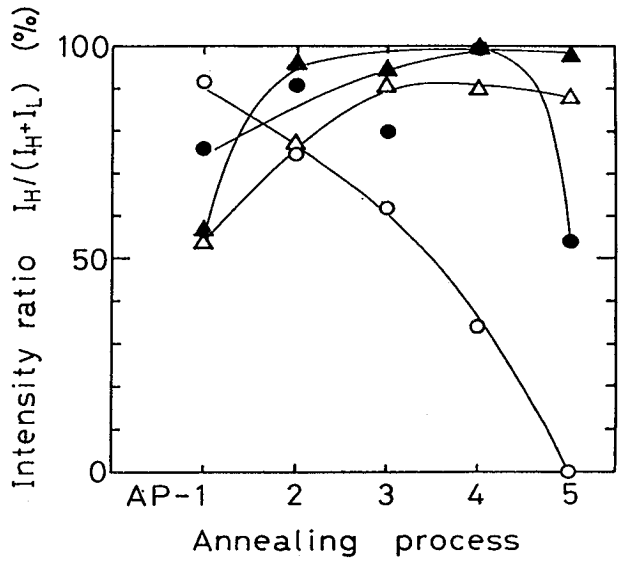


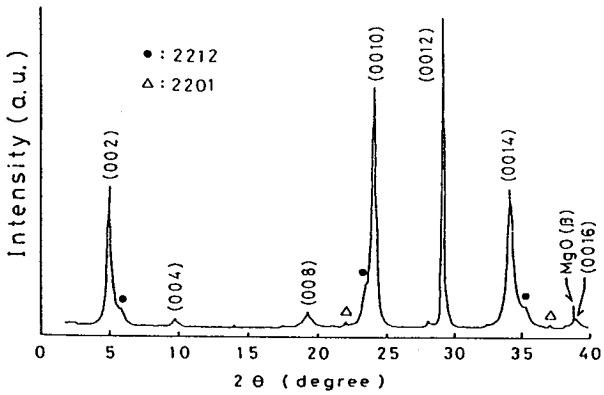
図9　高温相(2223)相の割合，$I_H/(I_H4I_L)$，の処理プロスAPI-AP5に対する各々膜厚の影響。○：0.1μm，●：0.2μm，▲：0.45μm，△：0.9μm

図9は2223相の(002)ピーク強度の2223と2212の(002)ピーク強度の和に対する割合$I_H/(I_H+I_L)$を示してある。上述したように0.1μm厚の膜の場合30分のアニール(AP-1)で2223相の分率が最大値に達しアニール時間の増加と共に，その分率は低下する。それに対し膜が厚くなるとアニール時間の増加とともに2223相の分率が増加している。特に0.2，0.45um厚の膜の場合，AP-4の熱処理により2223相の分率(X線強度比から見た)が99%以上におよび非常に有効な熱処理である事がわかる。EDXで測定した膜中のPbの濃度は膜厚に依存せずアニール時間のみに関係しているので2223相成長の膜厚依存性はPbの取り込速度とは無関係な成長様式に依存していると考えられるが今のところ不明である。

図10は0.2um厚の膜でAP-2の熱処理を施し2223相の分率が90%で，2212相が10%程度存在している状態での高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)の断面観察像である。それに対応するX線回折像はやや半価幅が広く不規則な2212相のintergrowthの生成を示している。それに対しTEM像ではBiO(dark line)間の間隔が1.5nmの2223相の他1.5nmの2212相，2.1nmの2234相のintergrowthが見られる。しかし2223相が主成分である事はTEMからも明瞭に認められる。

1．4　酸素濃度を制御したBi系2223相の超伝導特性

Bi系超伝導体の伝導は過剰の酸素によって供給された



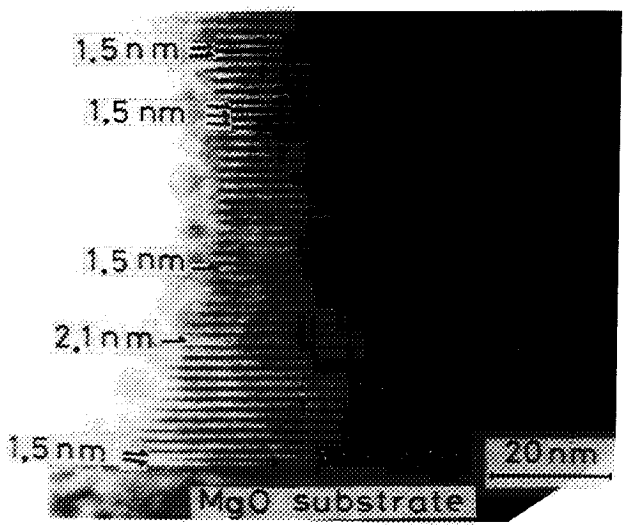


図10　AP-2の処理を施した薄膜の高分解能電子顕微鏡の断面イメージ

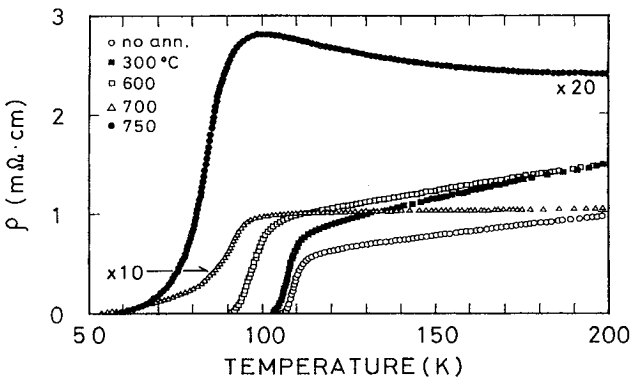


図11　酸素分圧10^{-5} torr，300-750℃ でアニールした2223薄膜の温度—抵抗曲線

ホールによるものとされており，ホール濃度と超伝導遷移温度との関係は放物線則が存在し，あるホール濃度のところで最高の Tc を示す[11]。同時にホール濃度は CuO_2 面数とも関連しており，それについては次章で詳しく述べる。

ここではある CuO_2 面数を持つ Bi 系超伝導体，2212，2223に注目し酸素濃度によって，ホール濃度，Tc がどのように変化するかを示す。酸素濃度によって Tc が顕著に変化する代表的な例は $YBa_2Cu_3O_{7-6}$(YBCO) であり，薄膜の酸素制御と Tc について，あとの章で詳しく述べる。Bi 系については2212，2201相の多結晶体について，酸素濃度と Tc の関係が調べられており，通常の大気圧空気）中で作製したバルク多結晶体は過剰のホール(over dope)をもっており，酸素濃度を減少させる事により適正なホールを導入し Tc が上昇すると言われている。2223相についてはは純度の高い試料が得られていなかったこと，および酸素制御の困難さから組織的な解明ないし信領しうる data 等が存在していなかった。当研究では上述したように，X 線の強度からみてほぼ99%純度の2223相を得たので2223相薄膜の酸素制御とホール，Tc の関係を明らかにする。

2223相薄膜は上述したように気相から Pb をドープし，高温相を得る手法を採用した。膜厚は0.32um で AP-4に相当する熱処理を行い X 線強度から見て，ほぼ99%以上の純度の2223相を得た。Tc は onset が112K で zero 抵抗は107K であった。以下この膜を酸素制御の出発サンプルとして，“as-prepared” 膜とする。酸素制御は次の二つの手法を用いた。

(1)　酸素分圧を 1×10^{-5}torr に保ち，試料温度を300－750℃ の各温度に保つた後，室温に急冷する。(2)　試料温度を600℃に保ち，酸素分圧を10^{-2}から10^{-5}の圧力に30min保つた後急冷する。(3)　試料温度を400℃ に保ち，酸素分圧を2.9から29気圧の圧力に30分保った後急冷する。図11は(1)の手法で酸素制御した膜の抵抗—温度の関係を示している。as-prepared が112-107K を示すのに対して，アニール温度が上昇するにしたがって Tc が低下する事がわかる。また遷移幅も同様にアニール温度の上昇と共に広がっている。ここでは，他の物性値との相関性から，Tc onset を採用する。図12は600℃ および400℃，種々の酸素分圧でアニールした試料の Tc onset と c 軸長の関係を示す。YBCO と異なって，c 軸長は単調に増加せず一旦増加した後減少する。この原因については不明であるが YBCO の場合 CuO chain の酸素が酸素の増減に関与していることははっきりしているが，変調構造を含む Bi 系の場合酸素と c 軸長の関連は単純ではないと思われる。それに対し Tc onset は明瞭な酸素分圧依存性を示しており，YBCO と同様に2223相は as-prepared の状態で最適なホールを持つている事を示唆している。

ホール濃度は van der Pauw 法により1.5T の磁場中で測定を行った。図13は CuO_2 面あたりのホール数と Tc との関係を示してある。高ホール濃度側では Tc のプラトーを形成し，ホール濃度が CuO_2面数あたり，0.15以下になると Tc onset の急激な減少が見られる。この事から as-prepared の場合ホール濃度—Tc の関係でピーク位置に

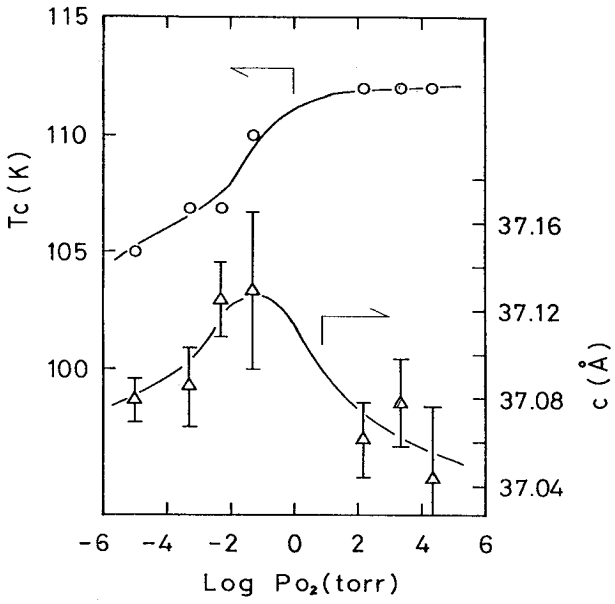


図12　600 C○，△（400 C●，▲），種々の酸素分圧下でアニールした2223薄膜の Tc onset と c 軸長。

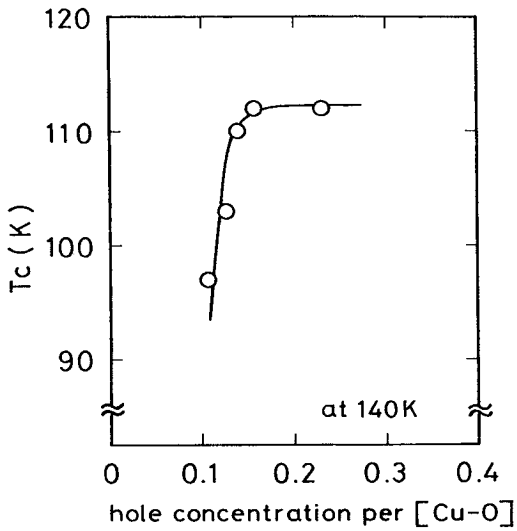
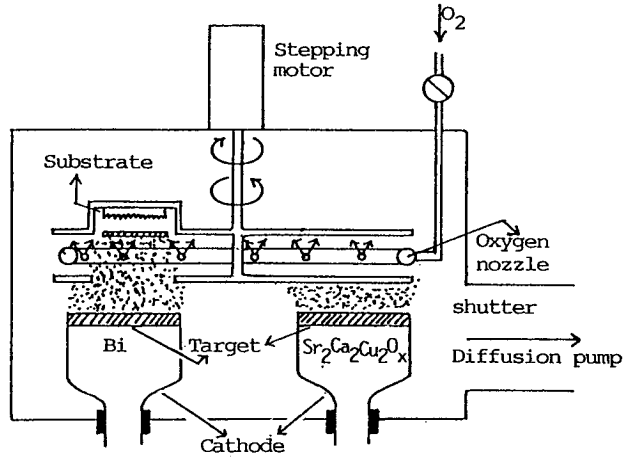


図13　2223薄膜の CuO_2面数あたりのホール数とTc onsset との関係。

存在している事がわかる。一方，Bi 系2212，2201相とも，酸素を減少させると Tc が上昇すると言われており，これらの超伝導体は as-prepared の状態で over-doped の状態にあると考えられる。また Bi 系においては $(BiO)_2$ 二重層がホール供給源であるとされており，Tl 系との類似の構造から CuO_2 面数の増加と共に減少すると考えられる。したがって2223相はこの系において最大の Tc，最適ホール濃度を持つていることが今回の酸素制御の実験でも証明さ



Gas	Ar-10%O_2
Substrate	MgO (100)
Ts	600-665°C
Sputtering time	9s for Bi
	16-36 S for Bi-Sr-Ca-O
Number of layers	100

図14　Bi/SrCaCuO の交互蒸着に使用した２元スパッターの概略図。

れた。

１．５　交互蒸着によりその場で CuO_2 面数を制御する試み

Bi 系，$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ は $(Bi_2Sr_2CuO_6)(CaCuO_2)_n$ とも書き換えられる事から理解出来るように Bi 系2201相と $CaCuO_2$ 相（すなわち0011相）の組み合わせによって形成される。このことから，n の異なった相の間の生成エネルギー差は小さく，n>3 の相の生成が難しいのは相の安定性よりはむしろ，生成する確率の問題と考えられる。したがって生成する確率がより高くなるように蒸着でアシストすれば n>3 の相の成長も可能になるではないかと考えられる。すなわち Ca と Sr はアルカリ土類であり，相互に固溶が可能であり，(Ca，Sr)CuO_2 は自発的に成長するから，これを $(BiO)_2$ 2 重層で区切れば22(n-1)n の成長が可能ではないかとの発想のもとで本研究では２元蒸着による CuO_2 面数の制御を試みた。実験には図14に示すような２元スパッター装置を使いターゲットは Bi と $Sr_2Ca_{1.8}Cu_{2.25}$ または $Sr_2Ca_{1.8}Cu_{3.0}$ を用いた。基板は MgO単結晶(100)で，抵抗加熱により650-710℃ に加熱し，基板回転と各ターゲット上の蒸着時間はステッピングモーターとパソコンによる制御で行った。各々の蒸着時間は，基板を加熱なしで蒸着して得た非晶質膜の Bi で区切られた面間隔を X 線回折の低角側の反射で決定し，これと RBS での組成，膜厚分

析を組み合わせ決定した。このようにしてBiターゲットの蒸着時間を9sに固定し，Sr-Ca-Cu-Oターゲットの蒸着時間を16から32秒まで可変して得た膜のX線回折パターンの回折線の指数づけと面間隔の測定からn=1から5に対応する22(n-1)n相の膜が得られた[10]。しかしながらこれら膜はnが4，5と大きくなると回折線幅が増加し熱的な安定性も劣化する。ちなみに初期のこの膜はn=4の場合850℃の加熱により，2201，2212，2234相に相分離した。その後さらに基板温度，ターゲット組成，冷却条件，蒸着時間等の最適化の結果，結晶性がよく，熱的に安定でas-grownで超伝導を示す膜が得られた。しかしintergrowthや2元スパッターで本質的に解決出来ないCaとSrの固溶の問題等が存在しており，さらに精密に原子オーダーでの原子層制御(layer-by-layer)が出来る3元蒸着を採用したが，それについては次の章で詳しく述べる。

1．6　2元蒸着で作製したMgO単結晶上のBi2223薄膜の高分解能透過電子顕微鏡観察

ミスフィット転位を付随したエピタキシー成長[12]

YBCO，Bi系22(n-1)n相の薄膜成長の基板として格子の整合性と結晶構造類似性，界面における化学的安定（整合）性を考慮した場合，同じペロブスカイト構造を持ち，かつ格子整合性が良い$SrTiO_3$，$LaAlO_3$，$NdGaO_3$，$YAlO_3$等が用いられている。これに対し格子整合性は悪いが，良い結果が得られているものにMgO単結晶(100)があり，X線回折のφスキャンから薄膜の[100] or [010]‖[100] MgOの方位関係の存在が確認されている（薄膜の[100]±12°の方位も存在しているとの報告もある）**図15**はBi2223薄膜の[110]断面の格子像である。膜の[220]方位とMgOの[220]方位が一致しておりX線φスキャンの結果と一致している。図中2，3，4とあるのは$(BiO)_2$2重層の面間のCuO_2層数であり，2223相の他2212，2234相のintergrowthが見られるが，ほぼ2223相が成長しているのがわかる。さらにMgO/薄膜の界面近傍を除いてきっちりと積層されており交互蒸着が成功している事を示している。界面近傍の格子像はやや荒れており拡大像を図中(b)に示す。暗いスポットはミスフィット転位を示しており矢印で示したように界面に等間隔に並んで発生している。

MgO[100]方位と22(n-1)nの[110]とのミスフィットは-10%に対して22(n-1)nの[100]とのミスフィットは29%にも及ぶが，TEM観察結果は29%ミスフィット方位，22(n-1)n[100]‖MgO[100]が観察される。この原因について考察する。まず2元蒸着においてまずBiOを最初に蒸着している。BiOはMgOと同様にNaCl型（岩塩型）の結晶構造をもっている。さらに$(BiO)_2$重層はペロブスカイト構造に比較すると結合に柔軟性を持つており，図16aに示すようにエピタキシー成長すると考えられる(BiO[100] MgO[100])。さらにSr，Ca-Cu-Oのペロブスカイトブロックを積層させる過程で内部に発生した圧縮応力のため曲がり(buckle)が生じ，ミスフィット転位の発生により応力を緩和する。このように図16bに示す規則的に発生したhumpは界面の薄膜構造に不規則な荒れを生ずる。これが図15bにみられる矢印で示した等間隔に発生した転移の界面構造である。しかしながらこのような基板/薄膜の界面の転位発生はエピタキシーに影響を与えず観測されたよう

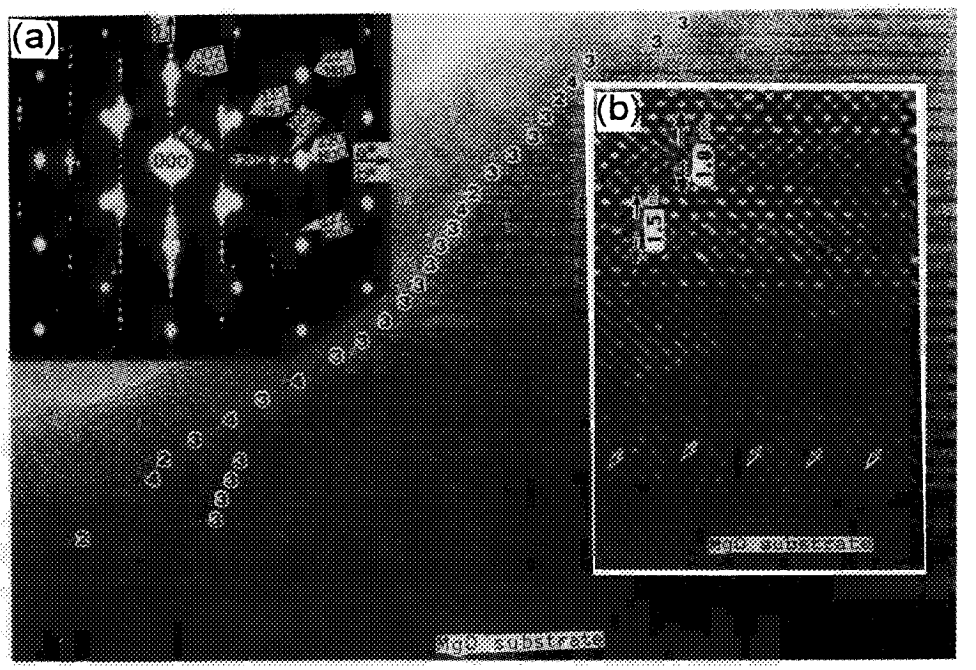


図15　(a)2223薄膜{110}断面の格子像。(b)は(a)の界面近傍の拡大図

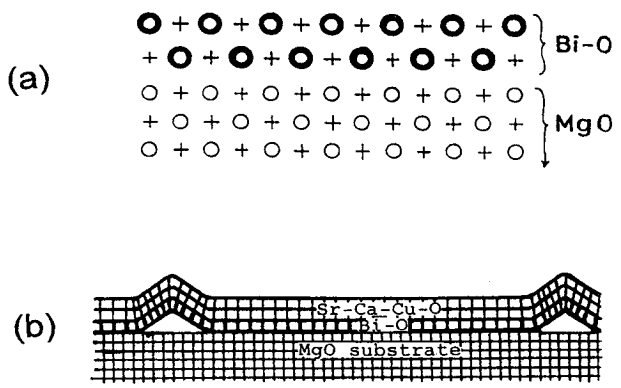


図16　(a) MgO 基板上に堆積した Bi-O の初期状態の模式図，(b) 格子不整合を緩和するため部分的に剥離する状態の模式図。

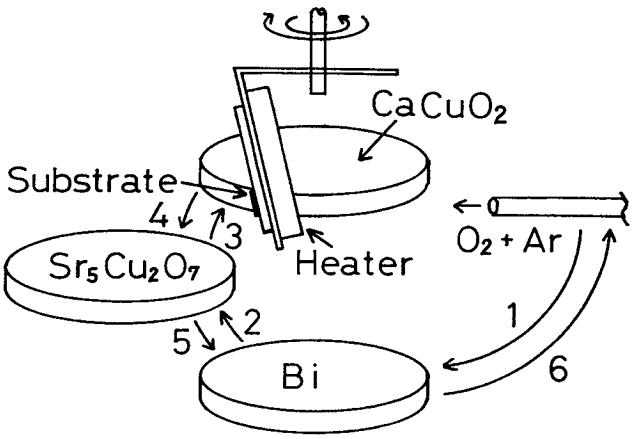


図17　3元スパッタ蒸着装置の原理図

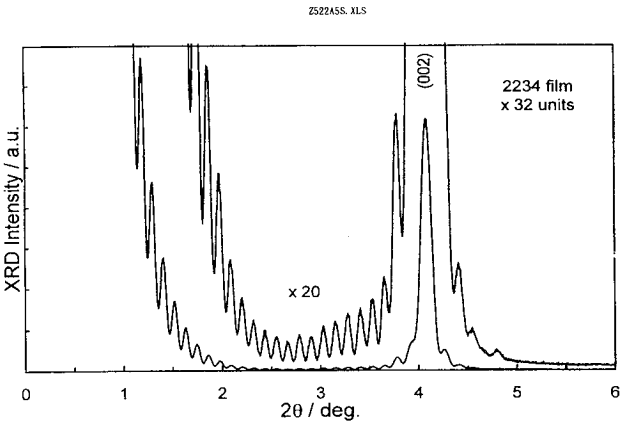


図18　32ユニット積層した $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ 薄膜の X 線回折スペクトラムに見られる Laue 関数パターン

な方位関係が存在している。

2．ビスマス系高温超伝導体人工構造の合成

2．1　はじめに

酸化物高温超伝導体の最大の特徴は CuO_2 面を持ち2次元性を有するペロブスカイト関連化合物であることにあり，この CuO_2 2次元面に適当な量のキャリアを導入することにより，従来予想たにしなかった高温で超伝導が発現する。構造の部分が層状構造を有するのみならず，ビスマス系・タリウム系・水銀系のように層の間に挟まる岩塩構造の部分も層状構造を有する。しかも，一連の化合物がシリーズ構造をなし，かつ各々ペロブスカイトと岩塩構造の部分をあたかも部品を組み替えるようにして，次々と新物質が合成された。かかる物質群に対して，原子層蒸着法を適用することは，単に既に粉末焼成法で発見された物質の薄膜化であるだけでなく，人工構造・超格子・新物質の宝庫を探索するものである。少なくとも，4元以上の系に対して原子層蒸着技術を適用することは，極めて困難なことには違いないが，それは高温超伝導に留まらず，材料科学に革新的なステージを開くものである。

2．2　合成方法

薄膜は，3元高周波マグネトロンスパッタ法を用いて原子層成長させた[13]。シリーズ構造をもつ Bi 系高温超伝導体の一単位 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ が $BiO\text{-}SrCu_{0.5}O_{1.5}\text{-}(n\text{-}1)CaCuO_2\text{-}SrCu_{0.5}O_{1.5}\text{-}BiO$ と表すことができることから，BiO，$SrCu_{0.5}O_{1.5}$ 及び $CaCuO_2$ の各層を形成するためのスパッタ・ターゲット(75mmϕ)を用いた。各ターゲットの仕込み組成は，金属 Bi，$Sr_5Cu_2O_7$，$CaCuO_2$ である。MgO 単結晶基板を約700℃に加熱し，各ターゲットの方を向くように回転させて，BiO，$SrCu_{0.5}O_{1.5}$，(n-1)$CaCuO_2$の各層を蒸着した。この方法は厳密な原子層蒸着法ではないが，シリーズ構造に属する構造は超格子を含めて，n-1に対応する $CaCuO_2$ の蒸着時間を変えるだけで合成可能である。スパッタガス圧は Ar-50%O_2の2Pa で，各ターゲットの蒸着時間は，BiO，$SrCu_{0.5}O_{1.5}$ 及び $CaCuO_2$ それぞれ約7，6及び10秒であった。

酸化物超伝導体のスパッタ蒸着においては，負イオン(酸素イオン）による薄膜への衝撃が，欠陥の生成や組成ずれの原因となることが知られている[14]。各ターゲットからの蒸着速度の空間分布を測定したところ，$SrCu_{0.5}O_{1.5}$ 及び $CaCuO_2$ 各ターゲットの正面・エロージョン領域より内側（ターゲットの中心から40mm 以内）で組成ずれ・蒸着速度の減少が見られた。そこで図17に示すように，基板はターゲットの中心から50mm 離して，中心軸から75° 傾けて設置した。

2．3　構造・組成解析[15]

ビスマス系の高温超伝導体はシリーズ構造をもち，かつ蒸着法では非化学量論組成が凍結されやすいため，蒸着時

に絶対量・相対量の厳密な制御が必要となる。X線回折法・RBS法を組み合わせることにより，この制御を行つた。

2.3.1　層数の測定

原子層成長を行うには，その薄膜の成長様式が層成長モードであることが必要であり，その条件下で一層の絶対量を制御して合成を行わなければならない。そこで，合成された単位胞数の絶対値の測定手段として，X線回折における“Laue関数項”を観測した。図18に32周期蒸着した2234薄膜の低角における $\theta/2\theta$ 測定の結果を示す。2234結晶のc軸はほぼ完全にMgO基板に垂直に配向している。4.1°のピークは単位胞のc軸長に相当する。約0.25°毎の振動パターンがLaue関数項に相当し，この振動数・周期から薄膜の厚さを形成している単位胞の数が求まる。この薄膜の場合は，設計どうり32の単位胞から膜が形成されていることが確認された。原子間力顕微鏡による表面形状の測定でも，若干量の析出物を除けば，表面の段差は高々±1ユニットであった。減衰のない図18の振動から，この表面の段差はむしろ基板の段差を反映したものと考えられる。このように，Laue関数項の観測により，合成した薄膜に含まれる単位胞の数を1ユニットのレベルで検出可能であり，また振動強度から薄膜の厚さの均一性も確認できる。

2.3.2　インターグロースの解析

ビスマス系の高温超伝導体がシリーズ構造を有することは，原子層積層による人工構造の合成に道を開く一方で，複数の相が成長方向（層状方向）に混在しやすい(Intergrowth)という新たな問題点を生み出した。この問題の解決には，まず混在比の厳密な解析が必要となる。図19に2234から2256いたる9枚の薄膜から得たX線回折パターンを示す。n が4，5，6と整数の薄膜は単相である。その中間に回折ピークが現れる薄膜は2相が混在しているものである。ピークは単純にシフトしているのではなく，0°及び28.6°付近を中心に超格子に見られるような衛星反射パターンを示す。我々は，これが[22(n-1)n]＝[2201]＋(n−1)[0011]と表すことができるように，c 軸方向の積層構造が超格子になっているためであることを明らかにした。すなわち，インターグロースしている場合は，n が非整数の超格子を考えることで，X線回折ピークを解析できる。さらに，格子定数精密化プロットを行うことにより[16]，インターグロースしている薄膜に対しても，平均の格子定数と±0.01の精度での n の値を決定できることを示した。このような解析結果を薄膜の合成条件に反映させて，図20に示すように，n＝1−7のほぼ単相の人工積層膜を合成することに成功した。

2.3.3　非化学量論組成の解析

ビスマス系超伝導体は，厳密には2212の場合で $(Bi_2)_{1+x}(Sr_{1-y}Ca_y)_{3-2x}Cu_2O_{8+x+\delta}$ 等と表されるように，本質的に非化学量論組成を有し，それが蒸着法の気相急冷効果によりさらに拡大される。したがって，組成の厳密な制御が重要である。組成分析はRBS法により行った。構造に関しては，複数の相の混在比をX線回折で予め決定しておく。非整数の n に対して，金属（酸化物）層の数は単位胞あたり2＋2＋(n−1)＋n＝3＋2n であるから，RBSによって求められた陽イオン比も総和が3＋2n となるように表す。このようにすることにより，インターグロースの場合も含めて非化学量論組成及びそれからのずれを論じることができるようになる。

以上，本節で述べた三つの解析法を組み合わせることにより，ビスマス系超伝導薄膜の合成にあたって，その絶対量（層数）・相対量(Intergrowth)及び非化学量論組成及びそれからのずれを常に考慮して，各ターゲットからの蒸着

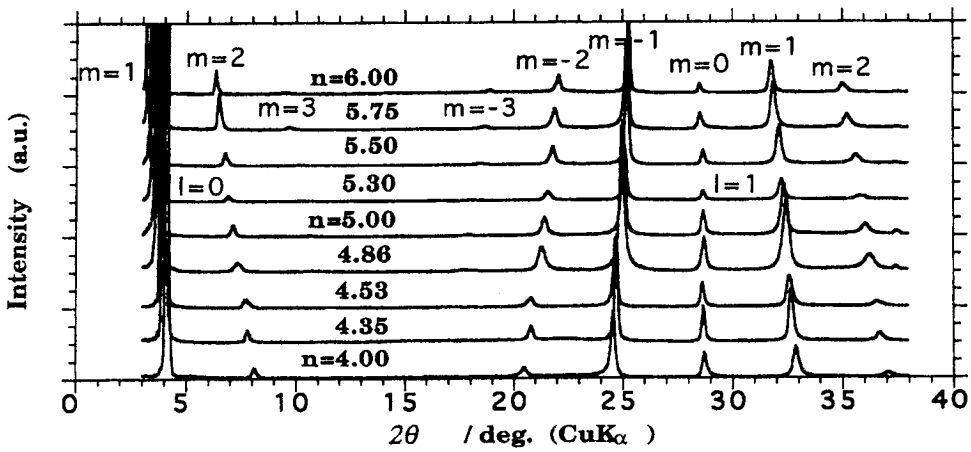


図19　CuO_2 面を4枚から6枚有する $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ 薄膜のX線回折パターン。ピーク位置は単相の薄膜からのピークの中間にも現れ，連続的にシフトする。2θ＝0だけでなく，28.6°付近をも中心として，超格子の場合に見られるような衛星反射パターンとなっている。

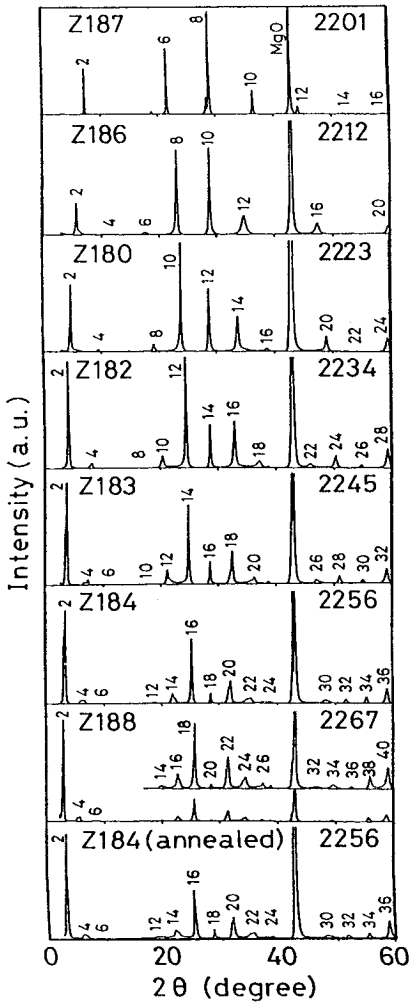


図20　CuO_2 面を1枚から7枚有する $Br_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ 薄膜のX線回折パターン

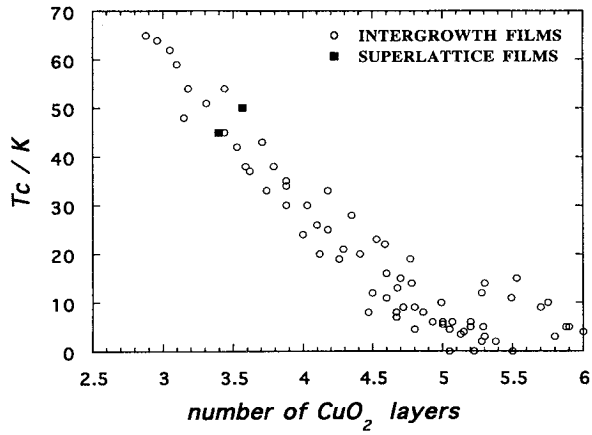


図21　超伝導遷移温度の CuO_2 面数依存性，○は $CaCuO_2$ 層の蒸着時間一定で合成した薄膜でnが整数であれば単相，非整数であればインターグロースしている。■は $CaCuO_2$ 層の蒸着時間を2層毎に変化させて合成した $(2234)_2(2223)_2$ 超格子薄膜で，nは平均値をとって(～3.5)プロットしてある。

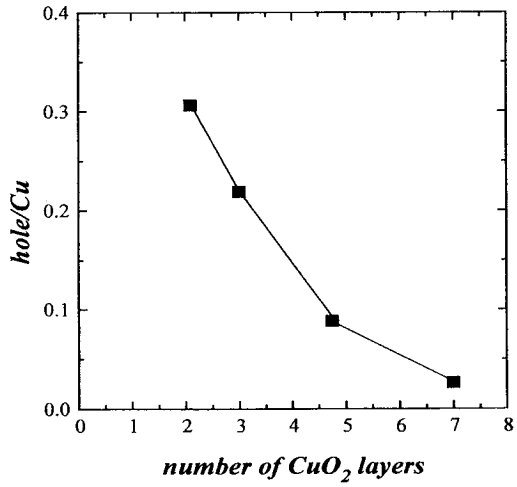


図22　Hall効果測定により求めた，銅原子一個あたりのホール数の CuO_2 面数依存性。

時間を決定することができるようになった。

2.4　ビスマス系人工構造超伝導薄膜の物性

n が3以上の人工構造薄膜の超伝導遷移温度を図21に示す。n の増加とともに，Tc が単調に低下していることがわかる。n が整数（単相）であるか，非整数(Intergrowth)であるかに関わらず，単調に減少するこをから，混在それ自体は，超伝導遷移温度を低下させる欠陥とはなっていない。

酸化物高温超伝導体の超伝導遷移温度を特徴づけるパラメターとして，CuO_2 二次元面における銅原子一個あたりのホール数がある。逆放物線則と呼ばれ，超伝導遷移温度はホール数銅原子あたり0.2-0.3個付近で最大値を示す[11]。いくつかの人工積層超伝導薄膜について，磁気抵抗法によって求めた銅原子あたりのホール数を図22に示す。ホール数は $n=2-3$ 付近で銅原子あたり0.2-0.3個と最適値になるが，n が3以上では増加にともなって，最適値より減少していく傾向を示す。これは，n が増加するに伴って，ホールを分配する銅原子の数が増加することによる。したがって，n の増加に伴う超伝導遷移温度の低下はホールの不足によって生じていると考えられる。混晶(Intergrowth)における連続的な超伝導遷移温度の低下は，Intergrowthする二つの相の間のホールの移動（電荷移動説）によって，ホール濃度が連続的に減少すると考えることにより説明できる。

異なる二種類の超伝導体がそのコヒーレンス長程度で混在している場合の理論として，従来の金属系超伝導体超格子に適用された近接効果理論がある[17]。ビスマス系超伝導体の場合，c 軸方向にはコヒーレンス長が短い(0.1nm以

下）ため可能性は低いが，$a-b$ 面内においては，混晶(Intergrowth)によってできる面内の混在によって，近接効果が働いている可能性がある。

2.5　ビスマス系超伝導体の超構造とその超伝導特性

図23に$(2234)_2(2223)_2$超格子薄膜(10周期蒸着）のX線回折パターンを示す。4つのユニットが単位胞を形成することから，長い超周期に対応した回折ピークが現れる。低角領域においては，単位胞の層数に対応した振動パターンが見られる。このような超格子薄膜の超伝導遷移温度は，図21に示すように同じ比率での混晶の薄膜と変わらなかった。

電荷移動機構が働いているかどうかを端的に示すために，ホール過剰のユニットとホール不足のユニットの超格子を合成した。ホール数の最適化が起これば，いづれの相のそれよりも高い温度で超伝導が発現するはずである。図22の結果を参考にして，2234と2212のユニット毎の超格子，$(2234)_1(2212)_1$を合成した。2234はホール不足である。冷却中の酸素分圧を高く設定することにより，2212はよりホール過剰の状態とすることができる。図24にX線回折パターンと数値計算の結果を示す。$(2234)_1(2212)_1$超格子の場合は，二つの相の中間の2223相が2212＋2234＋2×2223の反応で生成する可能性が危惧されるが，2223の生成を仮定した計算では超構造に対応した回折ピークが著しく減衰することが予測され，合成された薄膜での2223相混在の比率は小さいと考えられる。図25に示すように，$(2234)_1$

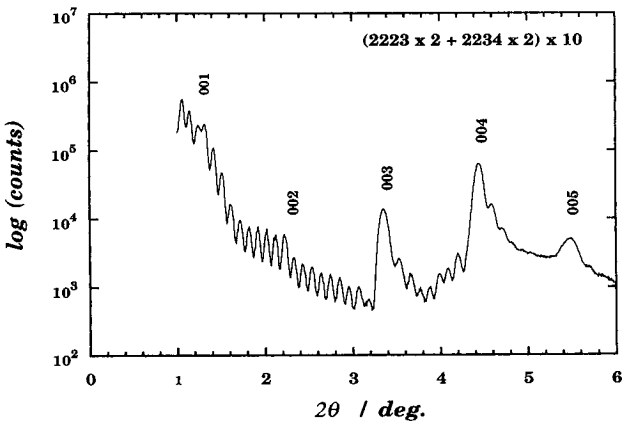


図23　$(2234)_2(2223)_2$超格子薄膜のX線回折パターン

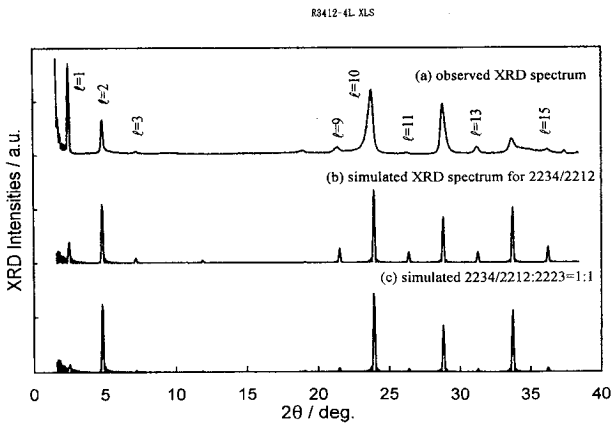


図24　$(2234)_1(2212)_1$超格子薄膜の(a)X線回折パターン，(b)強度計算したパターン，(c)2223ユニットが50%混在したと仮定した計算結果。

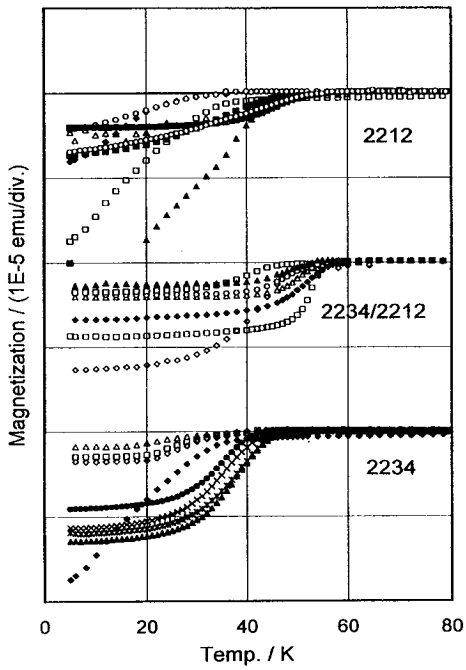


図25　$(2234)_1(2212)_1$超格子薄膜及び同一条件で作製した2234と2212単相薄膜のマイスナー効果（磁界は膜面に垂直で10 Oe)。

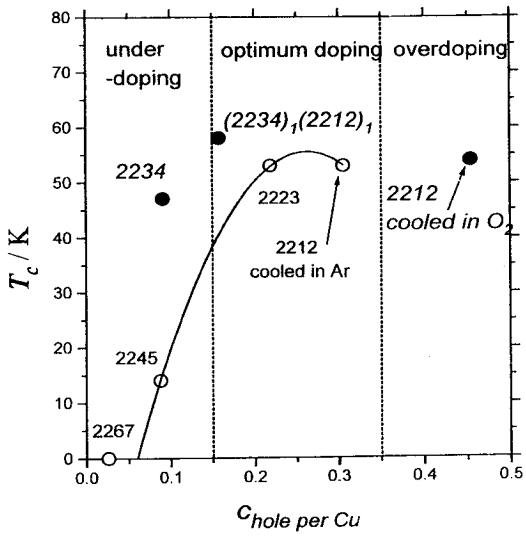


図26　銅原子一個あたりのホール数と超伝導遷移温度の関係。

$(2212)_1$ 超格子の超伝導遷移温度は単相の2234及び2212のそれよりも高いことが見いだされた。図26に示すように，2234及び2212はそれぞれホール不足と過剰であり，$(2234)_1$ $(2212)_1$ 超格子のそれはやや不足がちではあるが2234と2212のそれと比較すればホール数が超伝導の発現に好適な値を示した。以上の実験から，電荷移動機構により，高い温度で超伝導が発現したと考えられる。

2．6　ビスマス系超伝導体の成長過程

Intergrowth を形成しながらも，X 線ピークの半値幅も単相の薄膜と変わらず，超伝導遷移温度も連続的に変化することを2．3で示した。このような薄膜の成長機構について述べる[18]。例えば，2223と2234の2：1で混在は，BiO 層と $SrCu_{0.5}O_{1.5}$ 層の蒸着量が適量で，$CaCuO_2$ 層の蒸着量が2.33層分である場合に起こる。図27に示すように，MgO 基板上に BiO 層と $SrCu_{0.5}O_{1.5}$ 層が層状に積層した後，(a)に示すように2.33層分の $CaCuO_2$ の内，層を形成した余剰の Ca が表面を拡散してテラスを形成する。(b)に示すように，その上に $SrCu_{0.5}O_{1.5}$ 層が供給されると，表面の3分の2は2223相形成され，3分の1は2234相が形成されテラスとなる。(c)及び(d)に示すように，このサイクルが繰り返されると，2234相のテラスは3分の1から，3分の2，そして3周期目には1となり，再び平坦な表面を回復する。このように，表面拡散による層状成長が行われることにより，混在する二つの相がランダムではなく，表面の段差を無くすように均一に分布することによって，X 線ピークの半値幅も単相の薄膜と変わらないものとなる。相の混在が c 軸方向だけでなく，面内においても存在し，近接効果を生じる可能性のあることは，2．4で述べた。

3．$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（YBCO）超伝導体の酸素欠損構造とその制御，MBE による薄膜成長のその場観察，薄膜構造解析による酸素欠損値の評価と構造秩序

3．1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ における酸素の欠陥の平衡構造[19]

酸化物超伝導体においては，化学量論比からずれた過剰ないし過小の酸素（酸素欠陥）がその超伝導特性に決定的な影響を与える事はこの超伝導体発見直後から理解されていた。すなわち YBCO では酸素欠陥 δ は0.03から1に及び，結晶構造は斜方晶から正方晶，超伝導遷移温度 Tc は92K から半導体的挙動と変化する。さらに詳細な研究によれば斜方晶から正方晶の転移は一次相転移的（不連続的）に起こるのではなく，斜方晶の a，b 軸長の差が相転位点に近づくにしたがって連続的に減少する二次相転移的な挙動を示す。しかしながら当時（初期の）の酸素欠陥制御手法は高温で平衡にさせた後，室温ないし液体窒素温度に急冷（クエンチ）しており，このような試料は酸素濃度が不均一であるのみならず酸素欠損構造が平衡に達しておらず，再現性に乏しいものであった。それに対し本研究では(1)気相酸素圧と熱平衡を保った酸素欠損値を実現させる。(2)酸素欠陥の平衡構造を統計熱力学的手法で明らかにすることによって，この問題について正しい理解を得る事を図った。(1)については当時バルク多結晶について行ったが，薄膜も含め次節で述べる。(2)について詳細は文献[9]に譲るとし概略について述べる。

YBCO の斜方晶の結晶構造を図28に示す。BaO で囲まれた酸素は 1b の位置を占有しており Cu-O の鎖状構造を形成している。正方晶では酸素は Cu(1)周りの1b，1e(0(1)，0(5)に対応）の位置を等確率で占有しており，その結果 a，b 軸長が等しくなる。a，b 格子定数および酸素の占有

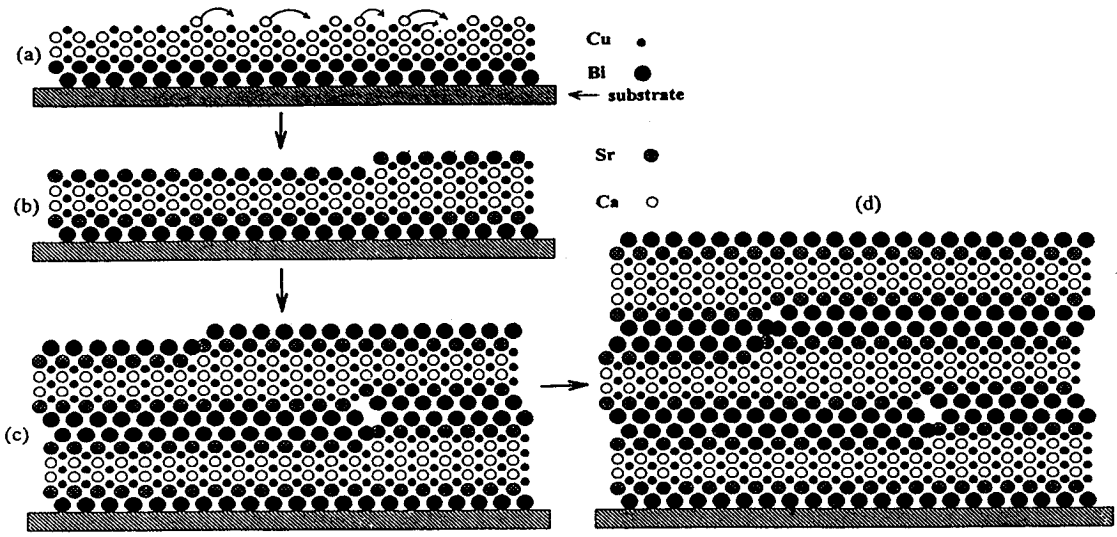


図27　3元スパッタ蒸着の際 n が非整数(2.33)の場合の $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 薄膜の成長モデル。

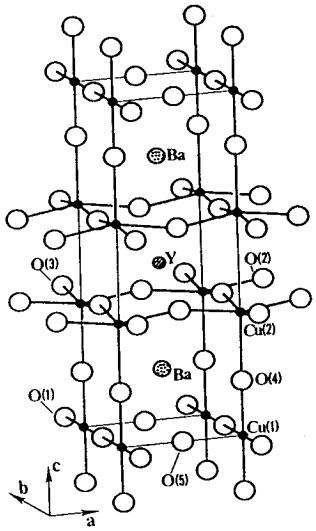


図28　YBCO 斜方晶の結晶構造。O(1)サイートから酸素が欠損する

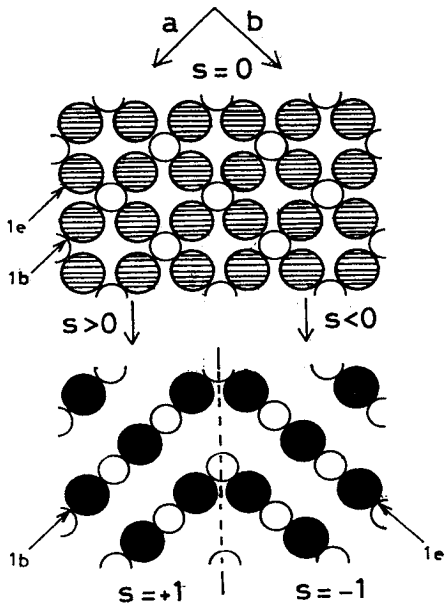


図29　z=0面における $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の酸素の無秩序(s=0)および秩序(s=1)配置。s=1は双晶の発生に対応している。

確率の温度依存性から斜方正方転移は Nb，V，Ta 等5族金属中の水素，鉄マルテンサイト中の炭素等の侵入型原子の秩序—無秩序転移と類似の挙動である事が判る。侵入型原子の秩序配置をもたらすものは，いわゆる self-induced preference distrlbution（自己誘起優先秩序配置）であり，本来正方結晶では等価な位置である1b(0(1))，1e(0(5))位置のエネルギー差は占有率の差に依存し，エネルギーの差が更に占有率の差を拡大し秩序配置をもたらす。秩序配置と対立するものは，配置エントロピーでありこの和，G＝H－TS，が最少になる状態がこの酸素欠陥の平衡構造である。YBCO の場合斜方転移に伴って必然的に双晶が発生するのでそれを考慮して秩序パラメターS を導入する。S＝0が正方晶，S＝1および－1が斜方晶状態で，それぞれ図29に示すように双晶に対応する。計算の詳細は文献[9]に譲るとし結果のみを記すと

$$(Tc(0)/T)XS=(1/4)\ln\frac{[(1+S)(1-X(1-S)/2]}{[(1-S)(1-X(1+S)/2)} \qquad (3)$$

ここで $x=1-\delta$, Tc(0)は $x=1(\delta=0)$ での秩序—無秩序（正方—斜方）遷移温度であり，酸素欠損値 $\delta=1-x$ における遷移温度 Tc(x)と

$$Tc(X)/Tc(x=1)=X(2-X) \qquad (4)$$

の関係がある。この式は遷移温度(S＝0)の組成依存性を示すものであり，同時に秩序パラメターの組成，温度依存

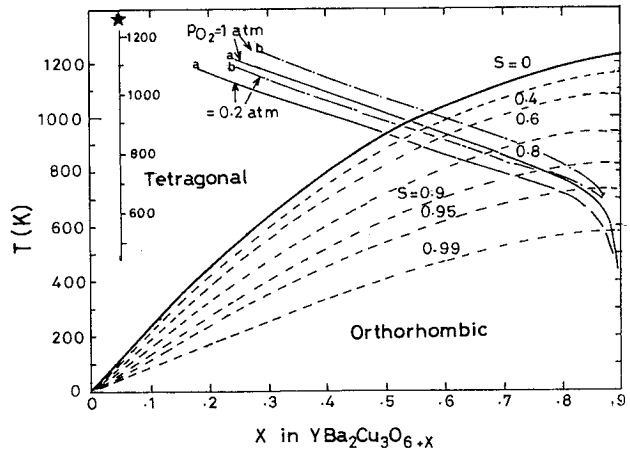


図30　等秩序パラメターで作図した YBCO の正方晶・斜方晶状態図。

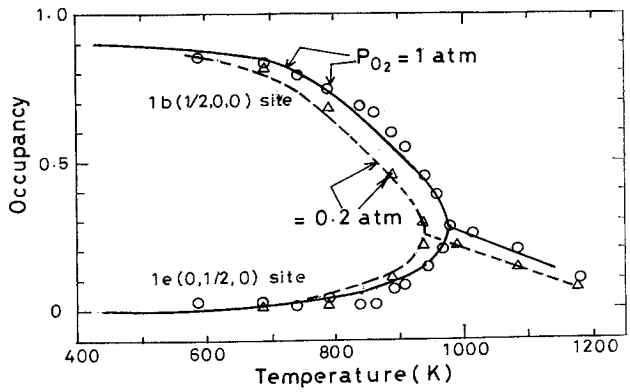


図31　酸素の占有確率の計算値（実線及び点線）及び実験値(○，△)

性をも示し図30に示すように秩序パラメターの等高線で平衡状態図を表す事が出来る。気相酸素との反応の kinetics から400℃以上では平衡状態が出現すると考えて良い。

実験結果との一致性を示す一例を図31に示す。図31は CuO chain の1b，1e 位置の酸素占有率を中性子回折で決定した実験値（丸，三角）と，式から計算した理論値（実線，点線）である，その一致性は非常に良く，このモデルと式の妥当性を示している。

3．2　薄膜成長のその場観察

3．2．1　—RHEED-TRAX による YBCO 薄膜成長のその場観察—

この節では酸化物超伝導体薄膜を原子層オーダーで制御しながら成長させ，かつ，成膜中の表面構造と組成を同時測定することにより，その成長過程をその場観察する手法について述べる。実験に供した RHEED-TRAX 装置[20,21]は図32に示すように，通常の RHEED 装置に試料からの放射 X 線を検出するため Si(Li) 半導体検出器を取り付けたものである。反射高エネルギー電子線回折(RHEED)の条件と一致する数十 KeV の高エネルギー電子線を表面すれすれに入射すると，表面近傍の原子からの特性 X 線が強く観測できる。さらに試料から放出される特性 X 線の強度分布は，X 線の全反射の臨界角 θc 付近で最大となるため，検出器をその角度に設定すると，表面元素の検出感度が著しく増大する(X 線全反射角分光：TRAX)。本方法を用いれば，表面の組成と構造を同時に知ることができる(RHEED-TRAX)。本装置を用いて，分子線エピタキシー(MBE)法により成長する YBCO 薄膜の成長中の表面構造と表面組成を同時モニターし，成長過程のその場観察を試みた。

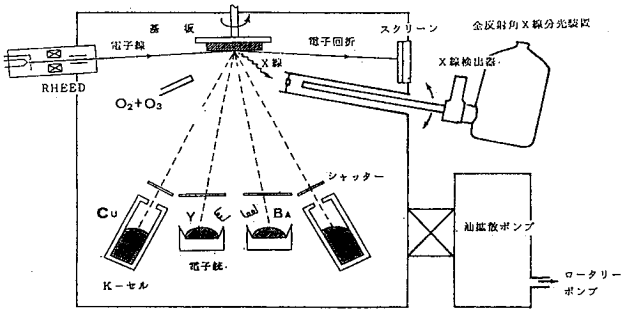


図32　RHEED および全反射 X 線分光装置を取り付けた超伝導薄膜蒸着装置の概略図。

3．2．2　RHEED-TRAX による表面構造・組成の同時その場観察

図32に示すように O_2-6％O_3 を基板に照射しながら(酸素背圧10^{-4}torr)加熱した MgO(100)基板表面に Y，Ba，Cu の分子線をそれぞれ同時入射して，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$の薄膜の成長を観察した。はじめに，MBE 法にて，MgO 基板上に膜厚にして 7 単位格子成長した，YBCO(001)薄膜の表面組成を測定した。図33は，電子線を YBCO(110)方向から

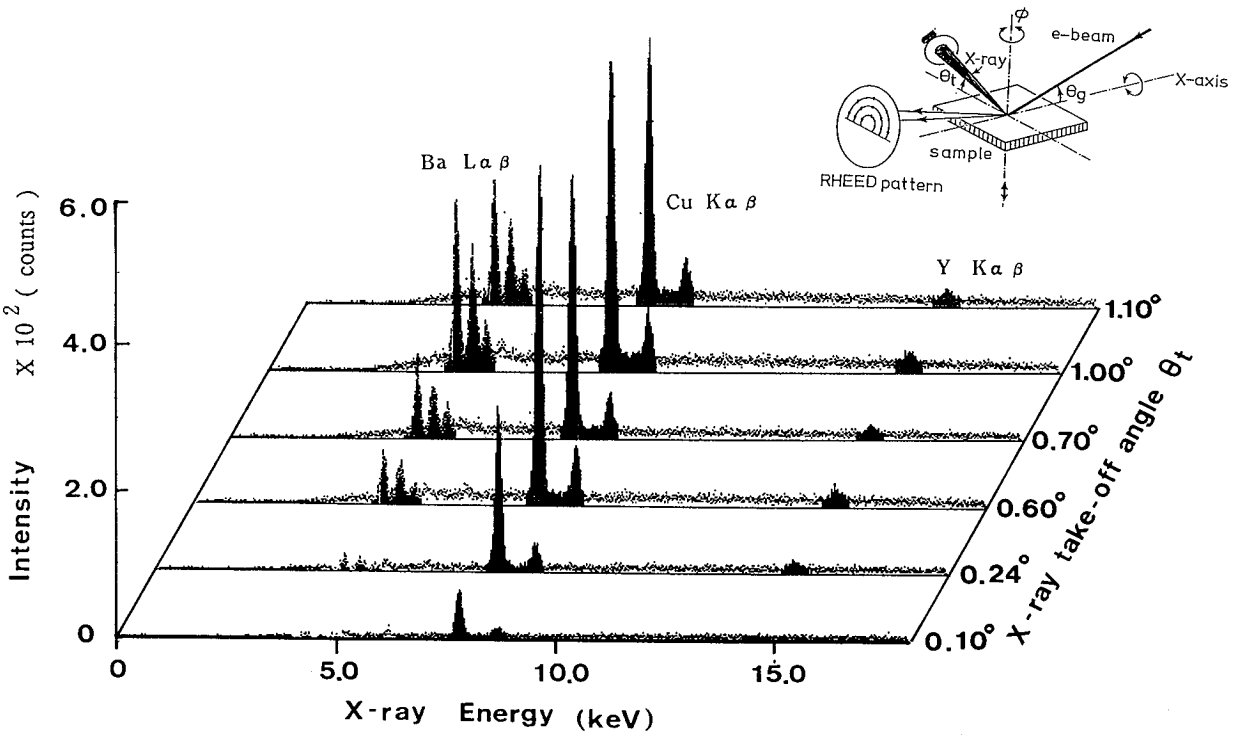


図33　その場成長 YBCO 薄膜の特性 X 線スペクトルの取り出し角依存性

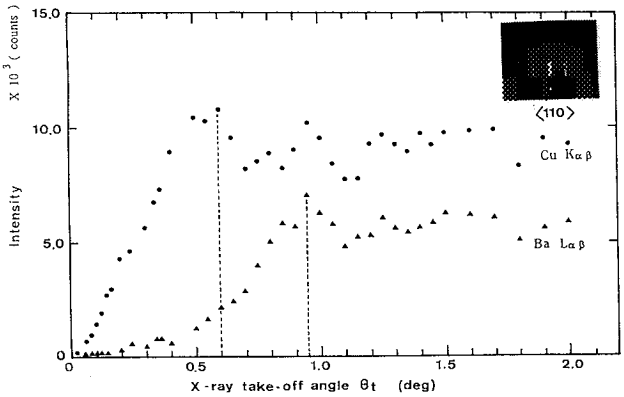


図34　CuK$_{\alpha,\beta}$ BaL$_{\alpha,\beta}$ 線の取り出し角度依存性の詳細

入射して，RHEED パターンを観察しながら測定した TRAX スペクトルの取り出し角 θ_t 依存性を示す。YBCO 膜から放出する特性 X 線（YK$_{a,b}$，BaL$_{a,b}$，CUK$_{a,b}$）がそれぞれ明瞭に得られ，取り出し角に依存して変化することがわかった。さらに，上記ピークのうち，CuK$_{\alpha,\beta}$ および BaL$_{\alpha,\beta}$ について，X 線の取り出し角に依存して変化することがわかった。さらに，上記ピークのうち，CuK$_{\alpha,\beta}$および BaL$_{\alpha,\beta}$ について，X 線の取り出し角（θt）依存性の詳細を図34に示す。CuK$_{\alpha,\beta}$の強度は，θt が0.6付近で，また BaL$_{\alpha,\beta}$ の強度は，θt が1.0°付近で強度最大となることがわかった。

3．3　YBCO 薄膜の単位格子層制御成長

RHEED-TRAX 法を用いて，1単位格子で層状成長する YBCO 薄膜の表面構造と組成の実時間測定を試みた。RHEED を用いて，成膜中の鏡面反射強度をモニターすると，単位格子に相当する厚さ（1.17nm）を周期に強度振動することが確認できた。これより，RHEED 鏡面反射強度をモニターしながら成長を行えば，1単位格子の厚さを制御しながら，YBCO 膜を成長させることが可能となった（単位格子層制御成長）。ただし，この強度振動の振幅は，成膜を連続して行えば，次第に減少してしまう。この原因の一つには，成長中の薄膜構成原子の表面拡散が不十分なことが挙げられる。これを解決するため，1単位格子の成長ごとに約20秒の成長休止時間を設け，各単位格子成長中に原子が十分表面拡散できるようにした。図35は，RHEED 鏡面反射強度をモニターしながら，YBCO 膜を1単位格子ずつ成長させたときの TRAX スペクトルの強度変化を示す。膜厚1単位格子程度でも十分に強い強度のスペクトルが得られることがわかる。おのおののピークを定量解析した結果，各スペクトル強度は，この膜厚の範囲では，膜厚に比例して増大することが明らかとなった。以上の結果から，本方法による表面組成検出感度は，従来の表面分析方法であるオージェ電子分光（AES）に十分匹敵するものであり，さらに，AES に比べより膜厚の厚い領域にいたるまで組成の定量分析ができることがわかった。これより，成膜中，膜の各々の構成元素について，その付着確率，脱離速度等についての情報が得られ，成長過程の解明に重要な知見を得られることがわかった。一方，入射する電子線の強度の安定性，入射角度の揺らぎ，取りだし角の再現性などが，TRAX スペクトルの強度の安定性に影響を及ぼすことがわかり，より信頼性の高いデータ解析を行うための問題点も明らかとなった。

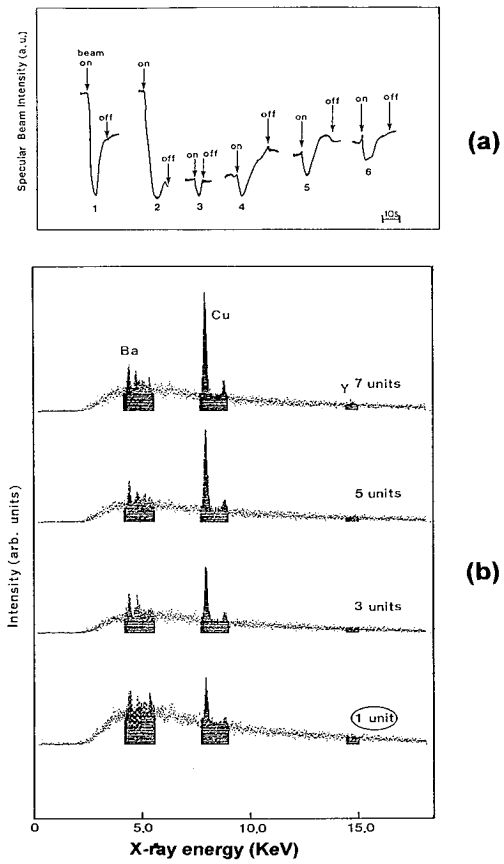


図35　YBCO のユニット成長に対応する RHEED 鏡面反射振動と特性 X 線スペクトル

3．4　活性酸素真空蒸着（MBE），スパッター（SP）およびパルスレーザーアブレーション（PLA）による $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜の合成

AS-grown YBCO 薄膜の結晶および超伝導特性は蒸着条件（基板温度，ガス圧，蒸着速度等）のみならず，合成に使用する装置に強く依存する。本研究においては上記の MBE，SP，PLA の装置を使用したが，MgO 単結晶（100）基板上に蒸着した膜のゼロ抵抗で測定した Tc は SP で 82.5K，MBE で89.6K，PLA で91.5K であった。面内配向性は基板温度，ガス圧等の蒸着条件に依存したが YBCO [100]‖MgO [100] が最も頻繁に観測され YBCO [110]‖MgO [100] も基板温度の上昇とともに，SP 膜等では観測された。

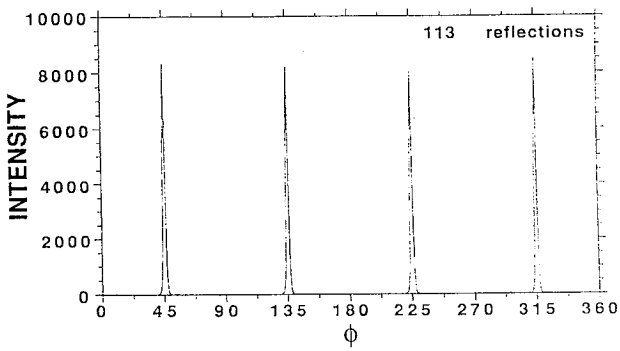


図36　YBCO 薄膜の面内エピタキシーを示す ϕ スキャン(113回折)

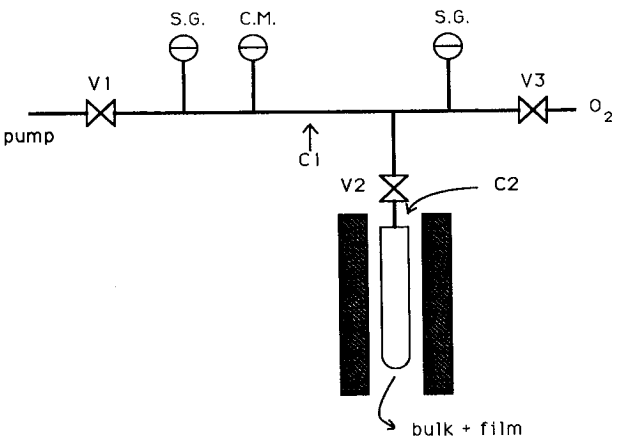


図37　酸素ポテンシャル制御に供された装置の概略図

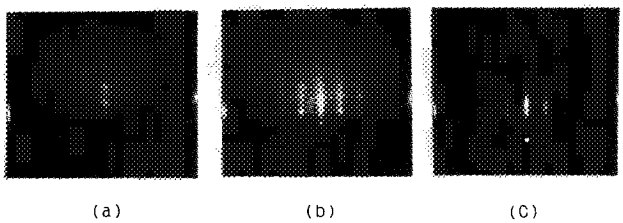


図38　O_2-6%O_3 入射（背圧10^{-4} torr)および加熱下での YBCO 薄膜の RHEED パターンの変化。薄膜は大気中３ケ月放置し表面が汚染していた。

代表的な例として MBE で作製した膜(N6112)の，ϕ スキャンを図36に示す。ほぼ完全な面内配向，YBCO [100] ‖ MgO [100] を示している。

３．５　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜の酸素ポテンシャル制御[22]

YBCO の酸素の非化学量論組成（酸素欠損）の範囲は14%にもおよび，かつ平衡酸素蒸気圧も高い。このような酸素の挙動は我々の知る範囲では金属イオンが１ないし２から構成されている酸化物では知られておらず新しい型の酸化物だと思われる。酸素蒸気圧が比較的高くＶ族金属―水素系の場合の水素平衡圧に匹敵することは，これらに応用された平衡的な手法で酸素欠損量を制御する可能性を示している。図37はバルク多結晶の酸素欠損制御に使った装置であり，薄膜の酸素ポテンシャル*は酸素量既知のバルク YBCO ペレットと薄膜を同じ石英反応容器に入れ平衡させる手法で制御する。

反応速度を支配するものとして(１)表面における酸素の解離反応を主とする表面過程(２)YBCO 内に取り込まれた酸素（主として CuO chain 上の）の内部での拡散過程，特に拡散の異方性が重要，の二つに分けて考える事が出来る。(１)の表面反応については特に表面の清浄性が重要であり，平衡実験に先立ち昇温，酸素オゾン照射中の表面状態の変化を RHEED を使いその場観察を行った。図38は YBCO の as-grown 膜を３ケ月間大気中（デシケーター）に放置し表面が汚染し，$BaCO_3$ 等の絶縁性酸化物で覆われた状態になった膜を図37の装置に取り付け，in-situ 合成と同じ条件で O_2-6%O_3 を照射し基板温度を上昇させ RHEED パターンの変化を観察したものである。汚染した状態では表面の非晶質状態を示すハローパターンを示したが540℃では YBCO の表面構造を示すストリークと析出物のスポットが見られるが，610℃ではスポットが消え完全なストリークのみとなり，表面汚染がない正常な YBCO 表面が得られた事を意味している。

これらを考慮し，次に示すような手順で酸素ポテンシャルを制御した。まず図37の石英反応容器にバルク YBCO ペレット(0.3-0.5g)と YBCO の薄膜(複数可)を入れ，V1 バルブを開け真空に引く。反応容器の温度を徐々にあげ120℃に30-60分保ち，吸着水等を取り除く。再び10％min 前後の昇温速度で600℃まで温度を上げる。この昇温過程で370-400℃くらいで，酸素の脱離に伴う圧力の上昇(10^{-5} から10^{-3} torr)が見られる。この圧力上昇が観測されたら直ちに V1を閉じて閉じた系とする。以後急激な圧力上昇がみられ600℃で30分保ち酸素平衡圧を得る。バルク YBCO の重量と分子量から目的とする酸素欠損量を，反応系の体積，酸素平衡圧より見積もり V2を閉じた状態で V1 を開け系外に取り出す。また必要とあれば V3を開け酸素を導入する。再び V1を閉じ，V2を開け600℃で十分平衡に達した後，400-450℃迄炉冷し，60-120分保ち十分平衡に達した後，室温に急冷する。

図39はこのようにして平衡に達した後のバルク多結晶(粉末）と薄膜の格子定数(c 軸長）である。試料は MBE (N6112，図36で示した膜）と SP(N2282b)であり，N6112 は一枚の試料から切り出し，N2282b は一枚の試料をくり

＊この手法では薄膜の酸素ポテンシャルを，バルクと平衡させるのであって欠損量（酸素量）が必ずしも一致する事を保証していない。これは as-grown の YBCO エピタキシャル薄膜は金属イオン組成(123からのずれ）や格子定数が必ずしもバルクと一致しない事による。

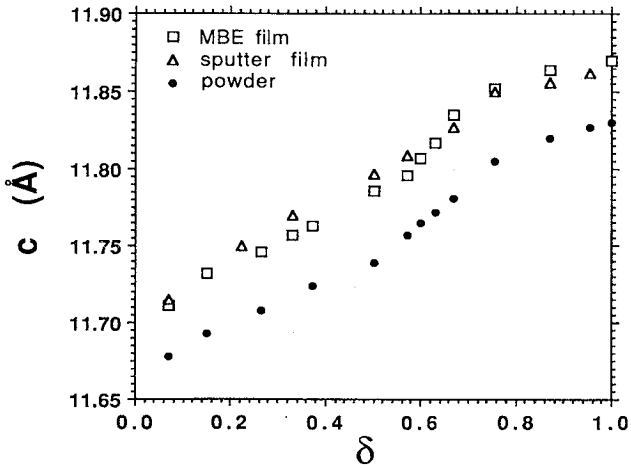


図39　酸素欠損δを制御したYBCO薄膜およびバルク多結晶（粉末）のc軸長のδ依存性。

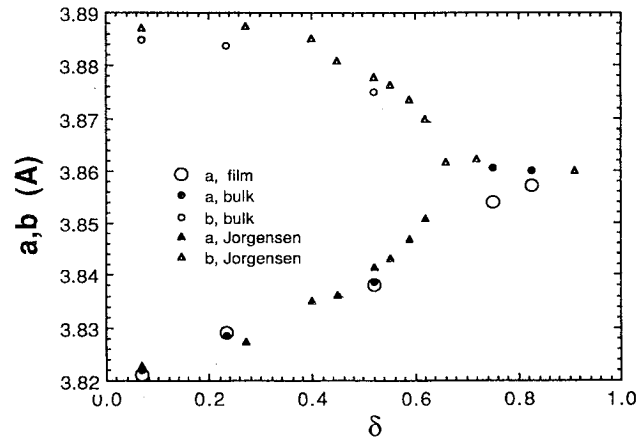


図40　a軸及び(a+c)軸混合配向YBCO薄膜およびバルクのa, b軸長のδ依存性。

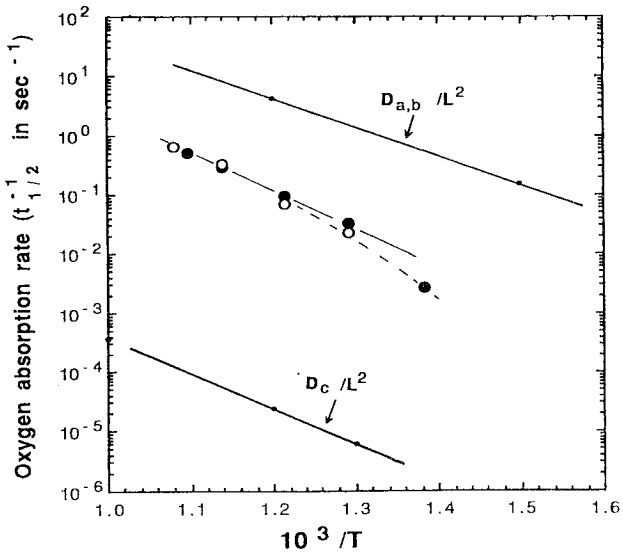


図41　YBCO薄膜の酸素取り込速度のアレニウスプロット。$D_{a,b}$およびD_cはa-b面内およびc軸方向の拡散係数を示す。

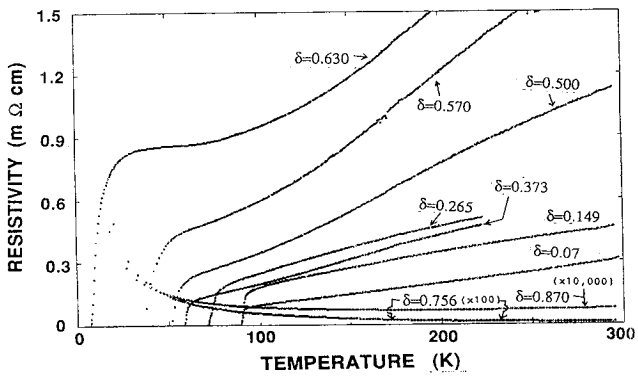


図42　酸素欠損δを制御したYBCO薄膜の温度—抵抗曲線。

返して平衡実験に使用した。これらの試料はas-grownの状態（冷却条件にも依存するが，完全に酸素が入っている）で，バルクと同じ$\delta=0.07$の状態にあるにもかかわらず，c軸長はバルクの11.68Åに対して11.715Å，11.72Åと長い（薄膜のc軸長の長い原因については後述する）にもかかわらず，δに対して平行移動的に変化しており薄膜とバルクが平衡に達している事を示唆している。一方a軸記向膜について，同じくバルクと平衡させた後測定したa軸を図40に示す。ほぼバルクと同じ($\delta=0.75$を除いて）値を示しており，これからも平衡に達している事を示している。

薄膜試料に金メッキした後電極を取り付け図37の石英反応容器に入れ，in-situで電気抵抗および圧力変化を測定し反応速度を見積もった。すなわち上述した活性化過程を経た後，一定温度に保ち，急激な（ステップ関数的な）圧力変化を与えた後の圧力及び電気抵抗変化からバルクおよび薄膜の酸素吸収及び放出の速度を求めた。速度として平衡値の1/2の値の酸素を吸収あるいは放出するのに要する時間$t_{1/2}$の逆数をとると，拡散律速を仮定すれば拡散係数と膜厚Lとの間で$D/L^2 \approx (t_{1/2})^{-1}$の近似的な関係がある。図41は吸収速度$(t_{1/2})^{-1}$とc軸方向およびa，b面内の拡散係数$D_c$および$D_{a,b}$[23]を比較したものである。膜はc軸配向しているので表面で解離した酸素がc軸に沿って内部に拡散すると仮定すればその吸収速度はD_c/L^2に等しい。しかしながら観測された速度はD_c/L^2より3桁以上も速く，むしろ$D_{a,b}/L^2$に近い。これは酸素がa，b面内で拡散する可能性がある事を示唆しているもので，表面で解離した酸素が粒界に沿って内部に浸透し，a，b面内で拡散する可能性がある事を示唆している。

図42は酸素量を制御したMBEで作製した薄膜(N6112)

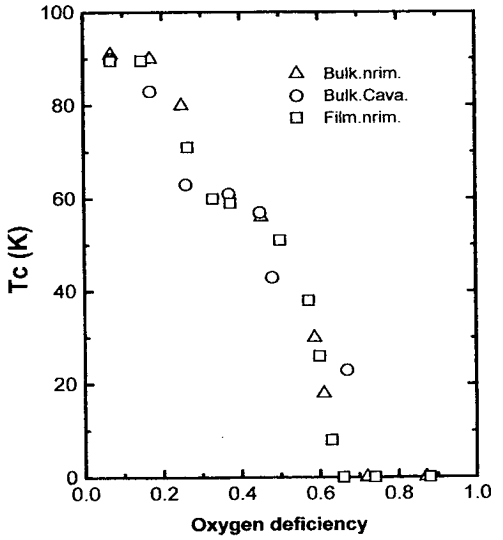


図43　YBCO 薄膜の超伝導遷移温度の酸素欠損依存性。比較のため同じ装置（図37）で制御したバルクと Cava 等のデータを示す。

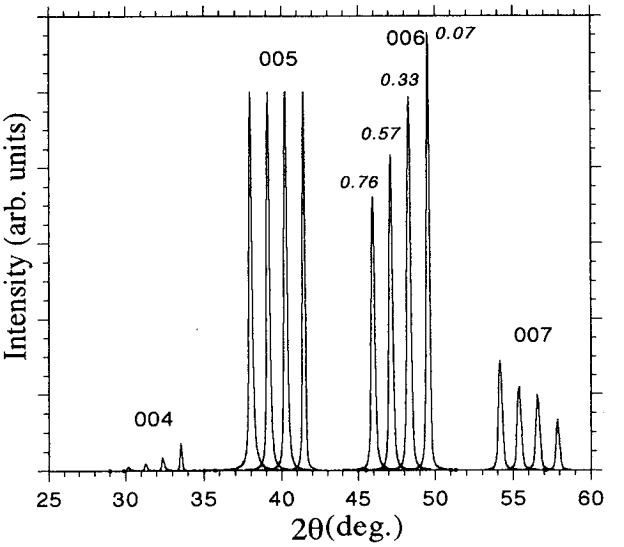


図44　酸素欠損した YBCO 薄膜の X 線回折パターンの一部。斜体数字は酸素欠損量 δ を示す。各反射の強度を005反射でノーマライズし，また2θ 角度も δ=0.76の膜のパターンを基準に高角度側に 1 度ずつずらしてある。

の電気抵抗―温度曲線を示す。また図43は超伝導遷移温度の酸素欠損量依存性を示す。比較のため同じ装置（図37）で独立に酸素欠損量を制御したバルク多結晶と Cava 等[24]が Zr ゲッター法で酸素量制御したバルク多結晶の結果も示してある。同じ装置で独立に測定したバルクと薄膜の Tc-δ 関係は非常に良い一致を示しており本手法の精度と再現性のよさを示している。一方 Cava 等[24]の値はいくらか分散しているが，ほぼ我々の結果と一致している。この分散の原因として Zr ゲッター法では正確な酸素放出量が求まらないことが指摘される。またこの結果は良質な結晶性薄膜では酸素欠損に伴う超伝導特性変化はバルク結晶と本質的に同じ挙動をすることが明らかになった。

3．5　回折強度から酸素欠損の決定[26]

上に述べたようにバルク YBCO の酸素欠損量は反応容器の圧力と体積で正確に決定する。しかし薄膜の as-grown での c 軸長は酸素欠損以外の蒸着条件にも強く依存するので，c 軸長のみでは欠損量を決定出来ない。それに対し回折強度は3.6で述べる構造秩序以外の要因ではここに示すように依存しない。酸素量を制御した薄膜の X 線回折パターンの一部を図44に示す。酸素欠損量 δ の増加に伴い，回析強度が強い005と006の積分強度の比を計算してみると，図45のように酸素欠損量 δ との相関が得られる。さらに，測定した00l 反射を角度因子，形状因子など諸因子で規格化した構造因子 F(00l) を用いて，酸素の位置，占有率などはバルクでの研究結果[25]を参照するなどして可変のパラメーターを最小限に制限し，構造解析を試みた。酸素欠損量 δ が大きくなるに従い，Ba と Cu(2)原子が Y 側にシフトし，CuO_2 面の間隔が縮まるとの結果が

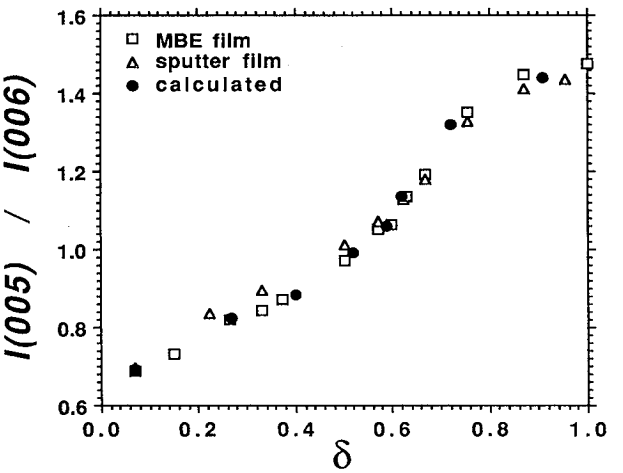


図45　酸素欠損量 δ に伴う X 線回折強度比 I(005)/I(006) の変化。四角，三角はそれぞれ MBE 法とスパッタ法で作製した膜の値。黒円は文献[25]に基づいた計算値。

得られた。つまり，酸素が 0（1）サイト（図28）から抜けることによって，Ba や Cu(2)原子が反発的に 0（1）から遠ざかっていくことになる。この結果は膜の相対的に長い c 軸長のため原子間距離が若干長くなるなどの点を除き，バルクの構造解析[25]とほぼ一致し，薄膜でも構造が定量的，少なくとも半定量的に解析できることを示す。

以上の構造解析から，YBCO 薄膜において酸素が欠損することによって，陽イオンの位置がシフトし，その結果 X 線回折強度に顕著な変化をもたらすことが判明した。逆にこの顕著な強度変化を利用して，図45で示すように，00 5

と006の積分強度比から，簡単に薄膜の酸素欠損量が推定できる。薄膜の場合c軸長そのものは作製条件の差によって導入された種々の欠陥や基板との格子不整合性によって強く影響され，バルクのように単純に酸素欠損量の関数ではなくなるが，回折強度比の場合，膜のこのような要因に余り影響されず，結晶構造だけに依存する。したがって，I(005)/I(006)-δの関係を利用すれば，いままで定量法の確立されていないYBCO薄膜の酸素量が簡単に推定できる。

3.6　構造秩序

酸素欠損以外に陽イオンの構造秩序もYBCO薄膜において大きな問題の一つである。YBCOの場合，YとBaのイオンサイズにかなりの差があり（Y^{3+}：1.02，Ba^{2+}：1.42）[27]，熱平衡状態で成長したバルク結晶では固溶が難しいと考えられる。しかし，薄膜の場合，その成長過程において，非平衡な状態で成長が凍結される可能性が大きいため，バルクと異なる秩序度の低い構造が出現する可能性がある。実際，低い基板温度で薄膜を作製すると，Tcが低くなるとの報告があり，それは陽イオンが一部無秩序的に配置していることに起因するとの指摘もあるが[28]，無秩序構造の存在が確証されていないため，いまだこのTc低下の問題に対して明確な説明が行われていないのが現状である。

そこで，我々は意図的に基板温度を570℃から736℃まで変えてRFスパッタ法で一連の薄膜を作製し，これら薄膜の結晶構造，超伝導特性を定量的に調べた[29]。まず，作製した薄膜の組成をRutherford Back Scatternng（RBS）分析で調べ，一連の膜の組成がほぼY：Ba：Cu＝1：2：3になっており，組成の基板温度依存性のないことを確認した。

図46は基板温度の異なるいくつかの薄膜のX線回折パターンである。明らかに，成長時の基板温度が異なると，00l強度，特に004，006強度が規則的に変化する。しかも，その強度変化が酸素を欠損した膜（図44）と異なった挙動を示す。また，低温で作製した薄膜を高温でアニーリングすると，回折強度が高温で作製した膜と同じようになるなどのことから，図46の強度変化は膜の結晶構造中の陽イオン秩序度の違いに起因するものと考えられる。

この陽イオンの無秩序置換のタイプを特定するため，構造解析を試みた。図28で示すように，YBCO構造では，Y，Ba，Cuの三種類の陽イオンがY，Ba，Cu(1)，Cu(2)の四種類のサイトを占める。任意二種類の原子が任意二つのサイトで無秩序配置していることを仮定し，最小二乗法を試みた。結果として，YとBaの部分無秩序配置を仮定したモデルが実験データとの一致性がもっともよく，定量的な秩序度を得るため，さらに次のように構造解析をしてみた。

測定データが限られているため，可変パラメータをできるだけ減らさなければならない。そこでYとBaが完全に秩序配置と無秩序配置をする二つの極端的な構造を仮定する。前者においては各原子の座標が文献から引用でき，後者の場合三つのサブセルに区別がなくなるので，各原子が特殊位置を占めることになる。こうした場合，YとBaが一部交互に置換した無秩序構造では各原子位置がその置換の割合（秩序度）で近似的に推定できる。この小刻みに仮定した秩序度とそれから推定できるBaとCu(2)のz座標の近似値を使って，それぞれのR因子を計算し，R因子が一番小さくなるモデルを求めた。同じ操作を全ての薄膜に対して行い，図47にその結果を示す。低温で作製した薄

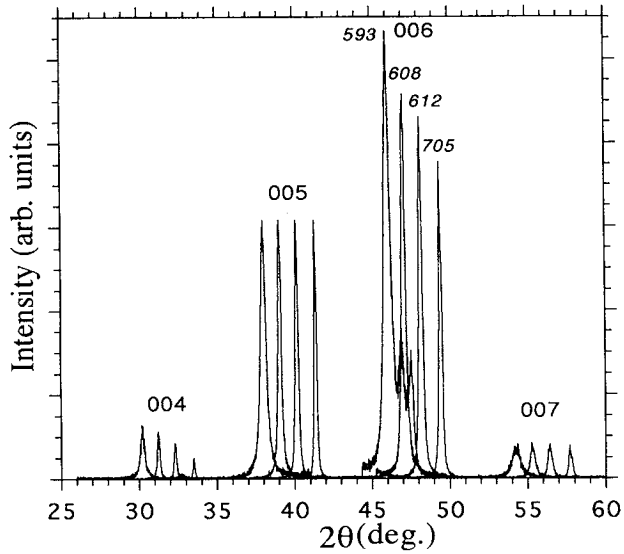


図46　異なる温度で作製したYBCO薄膜のX線回折パターンの一部。斜体数字は作製基板温度を示す。各反射の強度を005反射でノーマライズし，また2θ角度も593℃で作製した膜のパターンを基準に高角度側に1度ずつずらしてある。

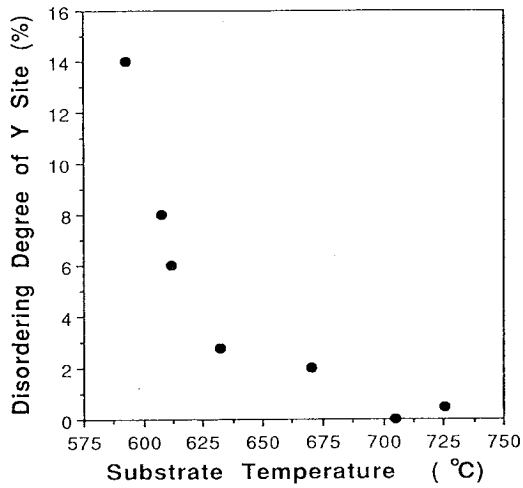


図47　陽イオン無秩序度の作製基板温度依存性。

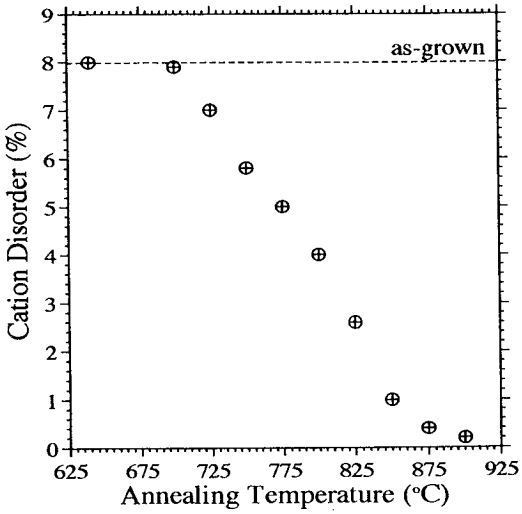


図48　低温で作製した膜の熱処理によるX線回折強度比I(006)/I(005)の変化。

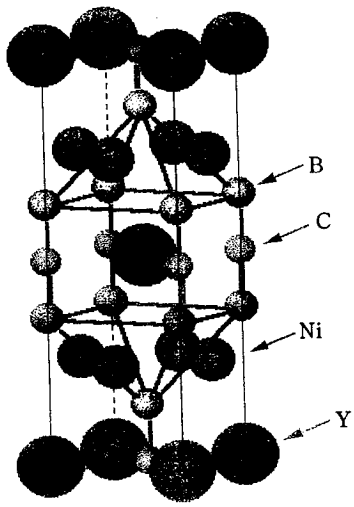


図49　YNi_2B_2Cの結晶構造

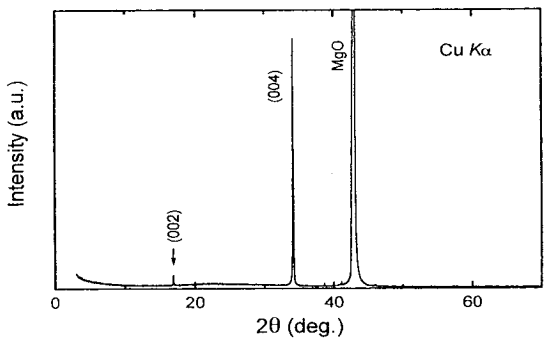


図50　c軸配向YNi_2B_2C薄膜のX線回折パターン

膜では14%ものYがBaに置換され（逆に二つのBaサイトには7%のBaがYに置き換えられる），基板温度が高くなるにしたがって，秩序度が急激に進み，さらに630℃度以上で作製した膜ではほぼ完全に秩序配置をしていることが判明した。

低温(608℃)で作製した秩序度の低い構造を持つ膜について，さらに熱処理による秩序化を調べた[30]。図48に異なる温度で処理した膜のI(006)とI(005)の比を示す。明かなように，同じ薄膜でも，熱処理温度が700℃以下では変化が見られないが，875℃のような高い温度で処理すると，高い基板温度(630℃以上）で作製した膜と同じ回折強度が得られる。つまり，膜成長時に凍結された陽イオンの無秩序配置は膜が秩序成長するのと同じくらいの温度(630—700℃)で処理した場合は秩序化しないが，より高い温度で処理すると体拡散に必要なエネルギーが供給され，YとBaが秩序化した構造になる。as-grown膜とpost-annealing膜では秩序構造を得るのに必要な温度が200℃ほど異なるのは二つの過程のメカニズムの違いにある。なお，この熱処理による構造の秩序化にともなって，Tcもバルク結晶の特性により近付くという結果が得られている。

4．金属ホウ炭化物系超伝導体の薄膜化

4元系金属間化合物超伝導体RE-T-B-C(RE＝希土類元素，T＝Ni,Pd,Pt)がごく最近発見された[32]，なかには約23Kという非酸化物系の超伝導体としては比較的高い超伝導臨界温度をもつものもあり，構造も明らかになった[33]。現在は主としてバルク材で研究が行なわれているが，単相化や高品質の材料を作製するのが困難な問題がある．薄膜化はこれらの問題を解決し，質の高い基礎物性データの収集に貢献するとともに，素子等の応用分野に新たな材料の可能性を提供することが期待される．ことにこの物質系ではギンツブルグーランダウパラメータが酸化物系に比べ小さく，表面が安定な上異方性が小さいなど，デバイス化に適した特性を持つている．デバイス化の実現のためには薄膜化が必要不可欠である．しかし従来いずれの物質に関しても薄膜化の成功が報告されていない．それに対し本研究では，YNi_2B_2Cの組成をもつ物質の薄膜化に成功し[34]，さらにin-situでの作製も可能となった。

図49にYNi_2B_2Cの結晶構造を示す．作製はRFマグネトロンスパッタ法によりMgO(100)基板上に膜を堆積する方法で行なった．ターゲットはアーク溶解法により合成した1221組成のバルクを粉砕することにより作製した．基板温度は室温で，膜厚は300nmである。X線での構造評価によれば，スパッタ直後の状態では膜は非晶質であり超伝導特性を示さない．これを真空中で105℃でアニールすることにより結晶化し，YNi_2B_2C相が均一に生成されることが見出された．図50にディフラクトメータによるX線回折の結果を示す。(002)，(004)ピークが明確に観測され，膜は強くc軸配向をしていることがわかる．さらに作製された

膜の電気的，磁気的性質の測定を行った．電気抵抗測定及びSQUIDによる磁化測定のいずれにおいてもバルクの場合とほぼ同じ約15Kにおいて明確な超伝導転移が観測された。超伝導転移直前の残留抵抗は約50μ ohm cmであり，バルクの値に比べて一桁大きいが，転移幅は1K以内と非常にシャープである。液体ヘリウム温度での磁場中での臨界電流密度の測定を行ったところ，磁場がc軸に平行な場合と垂直な場合で，後者の方が2－3倍大きく，上部臨界磁場は前者で約7T，後者で約8.5Tであった。酸化物超伝導体に比べるとかなり小さいものではあるが，異方性の存在が示唆された，また臨界磁場(Hc2)の測定から，0Kに外挿した際のコヒーレンス長はab軸方向，c軸方向でそれぞれ60Å，55Åと見積もることができた。この異方性も酸化物超伝導体と比べて非常に小さく，デバイス等への応用に適していることが明らかとなった．

作製プロセスという観点からは，ポストアニールすることなくin-situで成膜することがのぞましい。このため基板温度を上げることによりポストアニールすることなしに超伝導薄膜を得ることを試みた。この場合は基板温度やガス圧などの作製条件により超伝導転移温度が大きく異なる。また，超伝導転移温度とc軸長には関係があり，図51に示す通り転移温度の高いものはc軸長が短いことが明らかとなった。これは，転移温度の低い膜にはdisorderやvacancyなど何らかの欠陥が存在するためと考えられる。最も転移温度の高いものは約13Kとポストアニールを行った場合にほぼ匹敵する薄膜を得ることが可能となった。

5 結　言

本研究においては，高温超伝導体薄膜，主として代表的なBiおよびY系超伝導体の薄膜化を材料科学(Material Science)の立場から研究を行った。その結果をまとめると大略次のようになる。

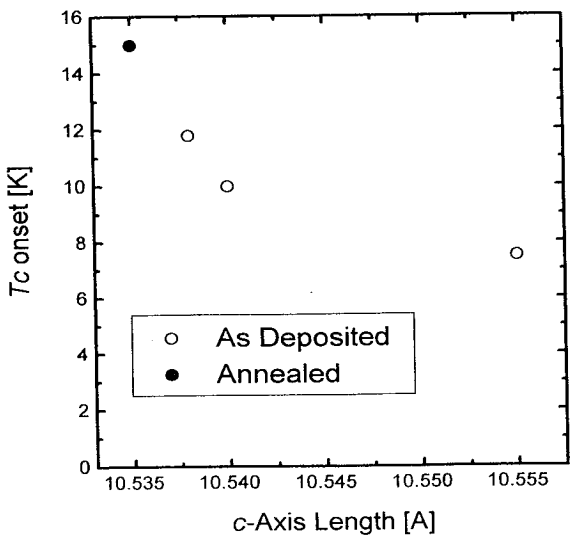
1）Bi系高温相(2223)はDTAの二つの吸熱ピークの間の温度で成長する。吸熱ピークの温度及びピークの間隔は添加Pb濃度および酸素分圧に強く依存し，0.07気圧で最大の成長温度間隔を示した。また気相移送法によって2223相薄膜を成長させる手法を開発した。この手法はその後Tl, Hg系薄膜の成長に応用されている。2元スパッターでn＝1から5までの膜を合成する事に成功し，Bi系膜の原子層制御に道を開いた。高分解能TEMによる断面観察によりMgo基板と薄膜のエピタキシーは格子不整合の大きい2223[100]‖MgO[100]の方位関係がある事を明らかにし成長機構との関連を推測した。

2）ビスマス系高温超伝導体を原子層制御して蒸着合成する技術をX線回折・RBS法を適用することにより確立した。特に，二つの相が混在する薄膜の定量的分析法を開発したことにより，これをX線干渉法・RBS法と組み合わせて，構造・層数・組成を完全に把握し，合成条件にフィードバックし，シリーズ構造・非化学量論組成を有する5元系という困難なビスマス系の定量的解析・合成に成功した。

この確立された技術を適用して，CuO_2面数が4枚以上の人工相や$(2234)_2(2223)_2$や$(2234)_1(2212)_1$といった超格子の合成に成功した。・これらの人工物質の超伝導遷移温度が主にホール濃度で説明できることを示した。さらに，$(2234)_1(2212)_1$超格子においては，単相の2234及び2212よりも高い温度での超伝導の発現が観測された。電荷移動により各相においてホール濃度の最適化が起こり超伝導遷移温度が上昇したものと考えられる。

3）$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(YBCO)における斜方晶―正方晶転移を統計熱力学的に取り扱い，この転移を酸素のCu(1)の周りの酸素の秩序配列によるものである事を明らかにし，酸素占有確率，格子定数などの理論値を算出し実験値と良い一致を見た。またYBCO薄膜の超伝導遷移温度を支配する酸素欠損の制御にバルクとの酸素ポテンシアルを平衡させる手段により成功した。また酸素欠損を制御した薄膜の構造解析を行い，酸素欠損は格子定数のみならず回折強度（構造因子）にも著しく影響し，回析強度(特に(005)と(006)の強度比)から正確な酸素欠損量が求まる事を明らかにした。また薄膜の作製条件（特に基板温度）によって酸素欠損以外の構造欠陥の発生についても組織的に検討を加え，低い基板温度ではYとBaの最大14％の置換（無秩序）が起こる事を明らかにした。またこの無秩序は熱処理によって構造緩和することも明らかにした。

4）YNi_2B_2C薄膜のpost-annealおよびin-situ合成に成功し物性値等の測定を行った。今後原子層制御の適用が検討されている。



参 考 文 献

1) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209.
2) R. M. Hazen, LW. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. C. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, A. A. Sheng A. M. Herman, Phys. Rev, Lett., 60 (1988) 1657.
3) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1476.
4) M. Takano, J. Takada, K. Oda,, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Nazaki, Jpn. J. Appl. PHYS., 27 (1988) L1476.
5) T. Hatano, K. Aoshima, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl., Phys. 27 (1988) L2055.
6) K. Aota, H. Hatori, T. Hatano, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2196.
7) K. Nakamura, T. Hayakawa, S. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 967.
8) H. Hayakawa, K. Nakamura, S. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 967.
9) H. Hattori, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 9 (1990) L36-L39.
10) K. Nakamura, J. Sato M. Kaise and K. Ogawa. Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L437-L440.
11) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazaal, A. Bezinge, T. C. Huang, and S. S. P. Parking : Phys. Rev. Lett. 61 (1988), 1127.
12) S. Ikeda, J. Sato and K. Nakamura, Material Transactions, JIM 31 (1990) 602-607.
13) H. Narita, T. Hatano and K. Nakamura, J. Appl. Phys., 72 (1992) 5778-5785.
14) C. B. Eom, J. Z. Sun, B. M. Lairson, S. K. Striffer, A. F. Marshall, K. Yamamoto, S. M. Anlage, J. C. Bravman, and T. H. Geballe : Physica C171 (1990), 354. A.
15) T. Hatano, E. Nakamura, A. Ishii, S. Ikeda, H. Narita and J. Sato, J. Appl. Phys., 75 (1994) 2141-2148.
16) Tayler and H. Sinclair : Proc. Phys. Soc. London 57 (1945), 126.
17) N. R. Werthamer, Phys. Rev. 132 (1963) 2440.
18) K. Nakamura and T. Hatano, J. Appl. Phys., 77 (1995) 6402-6410.
19) K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988) 577-582.
20) P. B. Swell and M. Cohen, Appl. Phys. Lett., 11 (1967) 298.
21) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto and H. Daimo, Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L387.
22) K. Nakamura, J. Ye, and A. Ishii, Physica C213 (1993), 1.
23) S. J. Rothman, J. L. Routbort, U. Welp and J. E. Baker, Phys. Rev. B44 (1991) 2326.
24) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder, Phys. Rev. B36 (1987) 5719.
25) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, Phys. Rev. B41, (1990), 1863.
26) J. Ye and K. Nakamura : Phys. Rev. B48, (1993), 7554.
27) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, (1976), 751.
28) V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara. A. F. Narshall, R. H. Hammond, and M. R. Beasley, J. Mater. Res. 6, (1991), 682.
29) J. Ye and K. Nakamura : Phys. Rev. B50, (1994), 7099.
30) J. Ye and K. Nakamura, Physica C352, (1995), 113～123.
31) R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Sieglist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida Nature, 367 (1994) 252.
32) R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Sieglist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki S. A. Carter and S. Uchida, Nature. 367 (1994) 146.
33) H. Fujii, S. Ikeda. T. Kimura, S. Arisawa, K. Hirata, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L590.
34) S. Arisawa, T. Hatano, K. Hirata, T. Mochiku, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Nakamura, K. Togano. Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1299.

研 究 発 表

(誌 上)

1) Oxygen ordering in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 577-582.
2) Ordering of oxygen atoms in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ and its effects on superconducting properties. K. Nakamura, T. Hatano, S. Kaise and K. Ogawa Mat. Res. Soc. Sym. Proc. vol. 99 (1988) 579-582.
3) Growth of 2223 Phase in Leaded Bi-Sr-Ca-Cu-O System, T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1988) L2055.
4) 酸素欠損の平衡構造，中村恵吉“酸化物超伝導体の化学”笛木和雄，北沢宏一編（講壇社サイエンテッフィック）pp.70-73(1988)
5) A New Mode of Modulation Observed in the Bi-Pb-Ca-Cu-O System, S. Ikeda K. Aota. T. Hatano and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2040-L2043.
6) Electron Microscope Studies of Intergrowth in $BiSrCaCu_2O_x$ and High-Tc Phase. S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L999-L1002.
7) Modulated Structure in (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O Films, S. Ikeda, H. Hayakawa, D. Dietderich, K. Ogawa and K. Nakamura, Proceedings of the XIIth Inter, Congress for Electron Microscopy (Sanfrancisco, 1990) p62-63.
8) 80K and 105 K Superconducting Transition in Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films, K. Nakamura, S. Kaise, J. Sato and K. Ogawa, MRS Int' 1 Mtg. on Adv, Mats. vol 16 (1989) 961
9) 酸化物超電導薄膜合成の基礎とその問題点，中村恵吉，表面科学 10(1989)232
10) Synthesis and Characterization of artificially layered Bi-Sr

Ca-Cu oxide films. Extended abstracts of Jpn-China Oxide High Tc Superconductors Symposium. (April 1989) 109-112.

11) タリウムの取り扱い Tl-Ba-Ca-O 系材料の作製に伴う Tl の損失を中心として，小川恵一，中村恵吉，応用物理 58 (1989) 791.

12) Synthesis of artificially layered Bi-Sr-Ca-Cu oxide films and their thermal stability K. Nakamura, J. Sato M. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L437-L440.

13) Growth of the 2223 Phase in Leaded Bi-Sr-Ca-Cu Oxide under Reduced O_2 Pressure. K. Aota, H. Hatori, T. Hatano, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2196.

14) Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Superconductors, K. Nakamura and K. Ogawa. Studies of HTC Superconductors vol. 4 (1989, Nova Science Publishers N. Y., Edited by Anant Narikar) 87-111.

15) Cross-Sectional Transmission Electron Microscope Studies of Artificially Layered Bi-Sr-Ca-Cu-O Films, S. Ikeda, J. Sato and K. Nakamura Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1398-L1401;

16) 低温プラズマを利用した酸化物超伝導薄膜の合成，中村恵吉，ジョイテック 7 (1989) 22-26.

17) Growth of the 2223 Phase in Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Fims under a Contralled Pb Potential, K. Nakamura, T. Hayakawa, S. Kaise and K. Ogaea, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 967.

18) 金属系多層膜の作製と評価 —ピタキシャル成長は可能か，中村恵吉，矢田雅規，表面技術 40 (1989) 1070

19) Effects of In Situ Cooling Process on the Superconductivity of Artificially Layered BSCCO Films with 2223 Structure, J. Sato. S. Ikeda and K. Nakamura, Journal of Superconductivity, 3 (1990) 411.

20) Oxygen Potential Controlled Annealing Effects on the Superconducting Properties of BSCCO Thin Films, H. Hattori, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 9 (1990) L36-L39.

21) 合成する立場よりみた高臨界温度酸化物超電導体，中村恵吉，日本金属学会会報，29 (1990) 407.

22) Formation of Thermally Stable Multilayered BSCCO Films with the 2223, 2234 and 2245 Structure, K. Nakamura, J. Sato and K. Ogawa Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L77-L80.

23) Growth mechanism of high Tc phase in leaded Bi-Sr-Ca-Cu-O system, T. Hatano, K. Aota, H. Hattori, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Cryogenics 30 (1990) 611-613.

24) Fabrication and characterization of BSCCO films, K. Ogaia, K. Nakamura, H. Hayakawa. H. Hattori, J. Sato, S. Ikeda, Advances in Superconductivity II, Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity. (Springer-Verlag, Tokyo 1990) p27-33.

25) Effects of film Thickness and Annealing Conditions on 2223 Phase Grosth in BSCCO Films Produced by Pb vapor Doping. H. Hayakawa, K. Nakamura, S. Ikeda, K. Ogawa and S. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 943.

26) 人工超格子手法による金属系および酸化物系薄膜—その手法と評価，機能特性・矢田雅規，中村恵吉，小川恵一，応用物理 59 (1990) 1604-617.

27) Cross-sectional Transmission Electron Microscope Studies of Superconducting Oxide Thin Films of the Bi-system, S. Ikeda, J. Sato and K. Nakamura, Material Transactions, JIM 31 (1990) 602-607.

28) Surface analysis of cleaved $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ by auger electron spectroscopy, K. Ogawa, J. Fujiwara, F. Takei and H. Asaoka, Pysica C 190 (1991) 39-42.

29) —金属屋と高温超伝導との出会い，小川恵一，日本金属学会会報，29 (1990) 954.

30) Synthesis of Pd-Te Intermetallic Compound Films on 2H-MoS_2 (0001) by Molecular Beam Epitaxy. M. Yata, K. Nakamura and K. Ogawa; Journal of Vacuum Science & Technology, 9 (1991) 3019-3024.

31) スパッター法による酸化物超伝導薄膜の作製，中村恵吉，表面技術 42 (1991) 486-490.

32) Synthesis and Characterization of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n=1～7) Films Grown by off-Axis Three Target Magnetron Sputtering H. Narita, T. Hatano and K. Nakamura J. Appl. Phys., 72 (1992) 5778-5785.

33) 酸化物超伝導薄膜 —成長のその場観察と評価—，中村恵吉，溶接学会誌 61 (1992) 194-199.

34) Oxygen Potential Control in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films, K. Nakamura, Jinhua Ye and A. Ishii, Physica C, 213 (1993) 1-13.

35) RBS-PIXE Analysis of Thin Films of Oxide Superconductors, A. Ishii and K. Nakamura Nucl. Instr. and. Methods in Phys. Res. B.75 (1993) 388-391.

36) Quantitative Structure Analyses of $YB_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films : Determination of Oxygen Contents from X-ray Diffraction Patterns. Jinhua Ye and K. Nakamura. Phys. Rev. B 48 (1993) 7554-7564.

37) ビスマス系超伝導薄膜の成長と評価，中村恵吉，化学工業 44 (1993) 28-36.

38) Systematic Study on the Growth. Temperature Dependence of Structural Disorder and Superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films, Jinhua Ye and K. Nakamura, Phys. Rev. B 50 (1994) 7099-7106.

39) Structural Certification and Superconducting Transition in 2234/2223 Superlattice, T. Hatano, K. Nakamura and K. Kadowaki Physica B, 194-196 (1994) 2307-2308.

40) Artificial $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nG_{2n+4}$ Films : by Sequential Sputter Deposition, T. Hatano and K. Nakamura, Journal of Superconductivity, 7 (1994) 239-240.

41) Non-stoichiometry and Superconducting Transition Temperature in Artificially layered BSCCO Films, T. Hatano, A. Ishii and K. Nakamura Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 19A (1994) 575-578.

42) Uniformly Layered Mixtures of the $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ Phases Formed in Artificially Layered Films - Structural Analysis and Superconducting Properties, T. Hatano, K. Nakamura, A. Ishii, S. Ikeda, H. Narita and J. Sato J. Appl. Phys., 75 (1994) 2141-2148.

43) Bi-2223/Bi-2234 superlattice - Its structural analysis and

superconducting transition temperature. T. Hatano, K. Kadowaki and K. Nakamura, SPIE (the International Society of Optical Engeneering) 215 7(1994) 207-210.

44) 分子線エピタキシー法による金属間化合物薄膜の合成・化学量論的組成制御，矢田雅規，中村恵吉，IONICS(アイオニクス)20 (1994) 113-121.

45) Synthesis of YNi_2B_2C thin films by magnetron sputtering, S. Arisawa, T. Hatano, K. Hirata, T. Mochiku, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Nakamura and K. Togano Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1301.

46) Structural Certification and Superconducting Transition in 2234/2223 Superlattice. T. Hatano, K. Nakamura and K. Kadowaki Physica B. 194-196 (1994) 2307-2308.

47) Structural disorder and relaxation in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films and their influence on Tc. Jinhua Ye and K. Nakamura Physica C 235-240 (1994) 581-581.

48) RBS-PIXE による高温超伝導薄膜の評価，石井明，中村恵吉，応用物理，64 (1995) 372-373.

49) Cation diordering and oxygen deficiency in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. Jinhua Ye and K. Nakamura, Superconductivity and Superconducting Materials Technologies. Edited by P. Vincenzini (TechnaSrl. 1955)

50) Self-annihilation of surface precipitates on compound films by alternate impinging of molecular beams. M. Yata, K. Nakamura and K. Ogawa, Phys. Rev. B 51 (1995) 2473-2478.

51) Analysis of intergrowth structure and growth model of $(Bi_2Sr_2CaCu_2)$ m $(CaCuO_2)$ m' superlattices synthesized by alternate deposition. K. Nakamura and T. Hatano, J. Appl. Phys. 77 (1995) 6402-6410.

52) The study of the structural stability of multilayer systems by PIXE microbeam methods. R. Sandrik, V. Bohac, K. Nakamura. A. Ishii, I. Orlic, S. M. Tang and F. Watt, Nucl. Instr and Methods in Phys. Res. B104 (1995) 519～523.

53) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超電導薄膜の酸素欠損と陽イオン秩序，葉金花，中村恵吉，日本結晶学会誌，37 (1995) 112-117.

54) Charge transfer enhancement on Tc in $(Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+\delta})$ $(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta})$ superlattices, T. Hatano and K. Nakamura J. Appl. Phys. 79, (1996), 2566～2573.

55) Relaxation of crystallographic defects of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films by heat treatment and its effects on Tc, Jinhua Ye and K. Nakamura Physica C254 (1995) 113-123.

56) Structure and Properties of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ Films Prepared by Sequential Sputter Deposition, T. Hatano and K. Nakamura, in "Bismuth Based High-Tc Suprconductors", Edited by H. Maeda and T. Togano (Marcek dekker, inc. New York), Chapter 26 (in printing).